



**Mariline Filipe Gomes Silva**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

## **Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia química e bioquímica

Orientador: Professora Doutora Ana Paula Carvalho, FCUL

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo  
Ligeiro da Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira  
Arguente(s): Prof. Doutora Inês Alexandra Morgado Nascimento Matos  
Vogal(ais): Prof. Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho  
Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março de 2013**



O trabalho apresentado nesta dissertação de mestrado foi realizado na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes. Parte deste trabalho foi aceite para uma comunicação oral no Congresso Mundial Carbon 2013 que decorrerá entre 14 e 19 de Julho no Rio de Janeiro.



## **COPYRIGHT**

---

Autorizo os direitos de copyright da presente dissertação de mestrado, denominada “Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados.”

A faculdade de ciências e tecnologias tem o direito perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido, ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositório científico e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editores.



## Agradecimentos

---

A realização desta dissertação de mestrado foi-me proposta, entre muitos outros temas, aquando a minha inscrição. Com ela, veio a aventura em áreas inexploradas, assim como alguma experiência no mundo de investigação.

Devido a um trabalho de tamanha exigência e envergadura, existe a necessidade de agradecer a algumas pessoas todo o seu tempo e dedicação para comigo.

Começo então por agradecer à Professora Doutora Isabel Fonseca por me ter atribuído este tema, dando-me a oportunidade de realizar este trabalho tão importante para mim e para a minha carreira como engenheira química.

Gostaria de dar também o meu MUITO OBRIGADO à Professora Doutora Ana Paula Carvalho e à Doutora Ana Sofia Mestre por todo apoio, carinho, entusiasmo, pela enorme paciência que tiveram ao ensinar-me tudo o que eu precisava, e acima de tudo por transformarem em dias melhores, os que menos bem corriam com as suas palavras amigas e de força. O meu muito obrigado não chega para vos agradecer.

Quero também agradecer às minhas companheiras de laboratório pela ajuda e por terem transformado os meus dias em dias mais bonitos.

Agradeço também à fábrica de Vialonga da Sociedade Central de Cervejas e Bebidas, S.A. pelo fornecimento das drêches, aos proprietários do Restaurante “A Toca” em Leiria, por ter disponibilizado as borras de café e á Quimigal por ter dispensado o carvão activado CP e VP utilizados nesta dissertação de mestrado.

Quero também dar um agradecimento muito especial aos meus pais, Fernando e Catarina, por todo o seu esforço e luta diária para me darem a oportunidade de ir mais além na vida, Sem vós, eu não tinha chegado onde cheguei, simplesmente não era quem sou. Adoro-vos.

Quero agradecer também ao eu namorado, Filipe Menino, pelo apoio incondicional, por nunca me faltar quando eu preciso dele e por toda a paciência e dedicação.

Aos meus amigos, que sempre me deram forças para continuar, sobretudo nos tempos mais difíceis, de desespero e angustia.

Agradeço também a todos os que me apoiaram, não estando mencionados aqui, mas eu não me esqueci de vós.

A todos o meu MUITO OBRIGADO!





## Resumo

---

Este trabalho iniciou-se com um estudo de reprodutibilidade e *scale-up* de preparação de carvões activados, obtidos a partir drêches (resíduos da indústria da cerveja) e borras de café, usando como agente activante  $K_2CO_3$ . Os resultados demonstraram que a reprodutibilidade do processo é afectada fundamentalmente pelo processo de lavagem. Esta etapa condiciona o rendimento do processo e as características texturais das amostras. A caracterização textural das amostras permitiu verificar a sua natureza microporosa, observando-se uma distribuição larga da microporosidade no caso das amostras preparadas a partir de drêches e uma distribuição estreita nos carvões obtidos a partir de borras de café.

Na segunda fase do trabalho realizou-se um estudo de adsorção de compostos farmacêuticos em fase líquida, nomeadamente ácido acetilsalicílico e iopamidol, usando carvões comerciais e amostras preparadas no laboratório a partir de desperdícios de sisal. No caso dos carvões comerciais foi estudada a adsorção dos dois compostos, verificando-se que a velocidade do processo depende da presença de mesoporosidade. Contudo, para o mesmo carvão o processo de adsorção é sempre consideravelmente mais lento no caso do iopamidol, o que se justifica pelo facto de esta molécula ser bastante mais volumosa. A capacidade de adsorção para o iopamidol é sempre bastante menor, o que sugere dificuldades de empacotamento desta molécula na porosidade dos materiais. Os carvões laboratoriais foram ensaiados apenas na adsorção de iopamidol, tendo-se demonstrado que esta molécula não consegue aceder aos ultramicroporos. As isotérmicas obtidas nas amostras que apresentam supermicroporos e mesoporos apresentam dois patamares bem definidos. O facto da quantidade de iopamidol adsorvida no patamar a concentrações de equilíbrio mais elevadas é praticamente o triplo do que se tem no patamar a concentrações mais baixas, sugerindo que o processo de adsorção corresponde inicialmente a uma interacção centro activo-molécula de iopamidol, e para concentrações mais elevadas centro activo-trímero de iopamidol.

**Palavras-chave:** Carvões activados, activação química, preparação, caracterização, adsorção em fase líquida, ácido acetilsalicílico, iopamidol, isotérmica com multi-patamares.



## ABSTRACT

---

This work began with a study of reproducibility and scale-up preparation of activated carbons prepared from drêches (brewing industry waste) and spent coffee grounds, using  $K_2CO_3$  as activating agent. The results showed that the reproducibility of the process is primarily affected by the washing process. This step determines the yield of the process and textural characteristics of the samples. The textural characterization of the samples shows the microporous nature, observing a wide distribution of microporosity in the case of the samples prepared from drêches and a narrow distribution in carbons made from spent coffee grounds.

In the second phase of this work held a study of the adsorption of pharmaceutical compounds in liquid phase, namely acetylsalicylic acid and iopamidol, using commercial carbons and lab-made samples prepared from waste sisal. In the case of commercial carbons studied the adsorption of the two compounds was made, showing that process adsorption rate depends on the presence of mesoporosity. However, for the same carbon, adsorption process is always considerably slower in the case of iopamidol, which is justified by the fact this molecule be rather more bulky. The adsorption capacity for iopamidol is always very low, suggesting this molecule have difficulties of packaging in the materials' porosity. With lab-made carbons, only the adsorption of iopamidol was studied, having been demonstrated this molecule cannot access ultramicropores. The isotherms obtained in samples that have supermicropores and mesopores present two well-defined steps. The fact that the amount of iopamidol adsorbed on a higher equilibrium concentrations step is practically three times, the level which has a lower concentration, suggests that the adsorption process initially corresponds the an interaction *active-center-molecule iopamidol*, and the higher concentrations corresponds the an interaction *active-center-iopamidol trimer*.

**Key-words:** Activated carbons, chemical activation, preparation, adsorption in liquid phase, acetylsalicylic acid, iopamidol, multi-step isotherm.



## Índice

---

COPYRIGHT .....	I
Agradecimentos.....	XIX
Resumo .....	XIX
ABSTRACT .....	3
Índice .....	V
Lista de Abreviaturas.....	XVII
Glossário de Símbolos .....	XIX
2. Objectivo.....	1
3. Introdução.....	3
3.1. Tratamento de águas residuais .....	4
3.2. Compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal (PPCPs) .....	6
3.2.1. Ácido acetilsalicílico.....	6
3.2.2. Iopamidol .....	7
3.3. Aplicação de carvões activados em processos de remediação ambiental .....	9
3.4. Carvão Activado.....	10
3.5. Estrutura do carvão activado .....	11
3.6. Preparação de carvões activados .....	13
3.6.1. Preparação de carvão activado a partir de biomassa.....	14
3.7. Aplicações dos carvões activados .....	15
3.8. Caracterização de carvões activados.....	15
3.8.1. Caracterização da estrutura porosa – adsorção .....	16
3.9. Equilíbrio de adsorção .....	17

3.9.1.	Isotérmicas de adsorção .....	17
3.9.2.	Modelos matemáticos.....	21
3.10.	Caracterização da química de superfície de carvões activados .....	25
3.10.1.	pH <sub>PZC</sub> – pH no ponto de carga zero .....	26
3.11.	Adsorção em fase líquida .....	27
4.	Materiais e métodos .....	31
4.1.	Materiais.....	31
4.2.	Preparação de carvões activados .....	31
4.2.1.	Impregnação.....	31
4.2.2.	Activação .....	32
4.2.3.	Acidificação de carvão activado .....	33
4.2.4.	Identificação das amostras.....	33
4.3.	Caracterização de amostras .....	34
4.3.1.	Adsorção de azoto.....	34
4.3.2.	pH <sub>PZC</sub> – pH no ponto de carga zero .....	35
4.4.	Adsorção em fase líquida .....	35
4.4.1.	Quantificação das soluções de ácido acetilsalicílico e iopamidol .....	36
4.4.2.	Seleção do filtro .....	37
4.4.3.	Teste do frasco.....	38
4.4.4.	Teste do agitador.....	39
4.4.5.	Cinéticas de adsorção .....	40
4.4.6.	Isotérmicas de adsorção em fase líquida .....	41
5.	Resultados e Discussão .....	43

5.1.	Preparação de carvões activados .....	43
5.1.1.	Rendimentos de preparação .....	43
5.2.	Caracterização de carvões activados.....	45
5.2.1.	Caracterização textural – Isotérmicas de azoto .....	45
5.3.	Amostras preparadas a partir de drêches .....	48
5.3.1.	Caracterização química - $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .....	51
5.4.	Adsorção de compostos farmacêuticos em carvões activados comerciais .....	53
5.4.1.	Adsorção de ácido acetilsalicílico.....	53
5.4.2.	Adsorção de iopamidol .....	58
5.5.	Adsorção de iopamidol em carvões obtidos por activação química de desperdícios de sisal	65
6.	Conclusão.....	69
7.	Perspectivas de futuro.....	71
8.	7. Bibliografia.....	73
9.	Anexos.....	81
9.1.	Cálculo do erro.....	81
9.1.1.	Coeficiente de determinação.....	81
9.1.2.	Modelo do Qui-quadrado ( $\chi^2$ ).....	82
9.2.	Forças de van der Waals .....	82
9.3.	Equação de Dubinin-Radushkevich.....	83
9.4.	Equação de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (DRS).....	84
9.5.	Recta de calibração do ácido acetilsalicílico .....	84
9.6.	Preparação de carvão activado .....	85

9.7.	Isotérmicas de N <sub>2</sub> a -196°C.....	86
9.8.	Tabelas das cinéticas de adsorção do ácido acetilsalicílico.....	93
9.9.	Tabelas relativas às isotérmicas de adsorção de ácido acetilsalicílico .....	95
9.10.	Tabelas relativas à cinética de adsorção de iopamidol.....	97
9.11.	Tabelas relativas às isotérmicas de adsorção de iopamidol.....	102
9.12.	Comunicação aceite para apresentação oral no Congresso Mundial de Carvões Activados, Carbon 2013 .....	105



## Índice de Figuras

Figura 1 - Principais rotas de introdução de fármacos no meio ambiente (Carvalho et al., 2013) .....	4
Figura 2 - Estrutura molecular do ácido acetilsalicílico .....	6
Figura 3 - Estrutura molecular do iopamidol (Joonseon et al., 2010) .....	7
Figura 4 - Esquema do processo de recuperação de água subterrânea: 1: poço de retirada da água, 2: colunas de “stripping”, 3: bioreactor, 4: filtro de cascalho, 5: filtro de carvão activado (húmido), 6: condensador, 7: separador, 8: filtro de carvão activado. (Peralta-Zamora et al., 2004) .....	10
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de um carvão activado (Cabrita, 2009) .....	11
Figura 6 - Representação da secção transversal de um hipotético material poroso com (a) poro fechado; (b) poro aberto numa extremidade, poro cego, poro em forma de “tinteiro” ou “garrafa”; (c) poro aberto em forma de cilindro; (d) poro aberto em forma de fenda; (e) poro aberto que atravessa o material; (f) poro aberto numa extremidade ou poro cego; (g) rugosidade da superfície externa do material (Proença, 2011) .....	12
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura porosa dos carvões activados. (Proença, 2011) .....	12
Figura 8 - Curva característica da adsorção física (I) e da adsorção química (II) (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006) .....	16
Figura 9 - Classificação das Isotérmicas de adsorção (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006) .....	18
Figura 10 - Representação esquemática das isotérmicas de adsorção de carvões activados (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001) .....	19
Figura 11 - Classificação das isotérmicas de Giles (Terzyk, 2008) .....	20
Figura 12 - Representação da montagem experimental usada na preparação dos carvões activados .....	32

Figura 13 - Perfil de temperatura do processo de ativação .....	32
Figura 14 – Forno tubular onde se realizou o tratamento térmico das amostras (Barnstead Termolyne 21100, equipado com um controlador Eurotherm 2116 .....	33
Figura 15 – Equipamento automático Nova 2200e, Quantachrome .....	34
Figura 16 - Gráfico da absorvância em função da concentração de ácido acetilsalicílico. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm .....	36
Figura 17 - Gráfico da absorvância em função da concentração de iopamidol. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm (Diaz, 2012) .....	36
Figura 18 – Espectrofotômetro Thermo Scientific, genesys 10S.....	37
Figura 19 - Espectros de absorção da solução do ácido acetilsalicílico filtrada e não filtrada. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm.....	38
Figura 20 - Espectros de absorção do ácido acetilsalicílico relativo aos testes do frasco e do agitador. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm .....	39
Figura 21 - Espectros de absorção do iopamidol relativo aos testes do frasco e do agitador. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm .....	39
Figura 22 - Banho termostaticado, com placa de agitação Variomag Multipoint e controlador Eurotherm .....	40
Figura 23- Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra CFAC/1:1/700/1-T.....	45
Figura 24 - Representação gráfica da aplicação da equação de BET para os dados de adsorção de azoto na amostra CFAC/1:1/700/1-T.....	46
Figura 25 - Representação gráfica da curva $\alpha_s$ para a amostra CFAC/1:1/700/1-T. Determinação do volume microporoso total.....	47
Figura 26 - Representação gráfica da curva $\alpha_s$ para a amostra CFAC/1:1/700/1-T. Determinação do volume ultramicroporoso total .....	47

Figura 27 – Curva de pH em função da fracção mássica de carvão. O valor de $pH_{pzc}$ corresponde ao patamar de pH para cada amostra .....	51
Figura 28 – Cinética de adsorção do ácido acetilsalicílico nos carvões indicados. Condições: $T=30^{\circ}C$ , 700 rpm, $[6mg_{carvão}, 9ml \text{ de solução}]$ , $[AAS] = 120ppm$ . Absorvância medida em células de quartzo de 5mm .....	54
Figura 29 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem (esquerda) e pseudo-segunda ordem (direita) às cinéticas de adsorção do ácido acetilsalicílico no carvão CP .....	54
Figura 30 - Isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão CP apresentando-se as barras de erro relativa à média dos pontos experimentais. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	56
Figura 31 - Isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão VP apresentando-se as barras de erro relativa à média dos pontos experimentais. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	56
Figura 32 - Diagrama de especiação do ácido acetilsalicílico.....	57
Figura 33 – Distribuição de microporos dos carvões CP e VP, obtida a partir dos dados de adsorção de $CO_2$ (Nabiço, 2013).....	58
Figura 34 - Resultados cinéticos da adsorção de iopamidol em carvão activado CP e CPox (em cima à esquerda), ampliação da curva (em cima à direita) e VP e VPox (em baixo à esquerda), ampliação da curva (em baixo à direita). Condições: $T=30^{\circ}C$ , 700 rpm, $[6mg_{carvão}, 9ml \text{ de solução}]$ , $[iopamidol]=120ppm$ . Absorvância medida em células de quartzo de 5mm .....	60
Figura 35 - Eficiência de remoção do iopamidol em carvões CP e VP acidificados e não acidificados em função do volume desupermicroporos .....	61
Figura 36 - Isotérmica de adsorção de iopamidol no carvão CP. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	62
Figura 37 - Isotérmica de adsorção de iopamidol no carvão VP. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	63

Figura 38 – Quantidade adsorvida dos compostos estudados na monocamada em função do carvão activado. ....	64
Figura 39 - Resultados cinéticos da adsorção de iopamidol em diferentes carvões activados preparados a partir de sisal A) S/1:0,5/600/1; B) S/1:1/600/1; C) S/1:0,5/700/2. Condições: T=30°C, 700 rpm, [6mg <sub>carvão</sub> , 9ml de solução], [iopamidol]=120ppm. Absorvância medida em células de quartzo de 5mm .....	66
Figura 40 - Isotérmica do iopamidol no carvão activado S/1:1/600/1.....	67
Figura 41 - Isotérmica do iopamidol no carvão activado S/1:0,5/700/2.....	67
Figura 42 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra D/1:0,5/800/1-T .....	86
Figura 43 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra D/1:0,25/800/1-T .....	87
Figura 44 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra D/1:0,25/800/1-B .....	88
Figura 45 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra CFAC/1:1/700/1-T.....	89
Figura 46 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra CFAC/1:0,5/700/1-T .....	90
Figura 47 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra CP acidificado .....	91
Figura 48 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N <sub>2</sub> a -196°C para a amostra VP acidificado .....	92

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - algumas propriedades do ácido acetilsalicílico .....	7
Tabela 2 Propriedades físico-químicas do iopamidol (Fklder et al., 1988) .....	7
Tabela 3 - Presença de iopamidol em águas descritas na literatura.....	8
Tabela 4 - Factor de separação (Fonseca, 2010) .....	22
Tabela 5 Designações das amostras e respectivas condições experimentais do processo de preparação .....	34
Tabela 6 – Volumes de água a adicionar de forma a obter as suspensões de carvão activado .....	35
Tabela 7 – Linearizações dos ajustes às rectas de calibração do ácido acetilsalicílico e do iopamidol.....	37
Tabela 8 - Rendimentos de preparação de carvões activados. A negrito estão representados os resultados carvões preparados anteriormente (Diaz, 2012).....	44
Tabela 9 - Características dos carvões activados preparados a partir das drêches. As amostras a negrito foram retiradas da literatura (Diaz, 2012) .....	49
Tabela 10 - Dados relativos à matéria-prima da preparação dos carvões activados e tipo de impregnação utilizada neste trabalho no trabalho desenvolvido por M. Proença (a negrito) (Proença, 2011) .....	50
Tabela 11 - Características dos carvões activados preparados a partir das borras de café. As amostras a negrito foram retiradas da literatura (Proença, 2011) .....	51
Tabela 12 - Características dos carvões activados CP e VP (Mestre, 2009) .....	53
Tabela 13 - Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem para a adsorção de ácido acetilsalicílico nos carvões activados estudados. $K_2$ é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, $h$ é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia	

vida,  $q_{e,cal}$  é a quantidade de ácido acetilsalicílico adsorvido calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e  $Re$  a eficiência de remoção ..... 55

Tabela 14 - Parâmetros das isotérmicas de ácido acetilsalicílico para as duas amostras de carvão activado. Coeficientes de correlação das linearizações ( $R^2$ ) e análise não linear do qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Os valores a negrito dão-nos o melhor ajuste..... 57

Tabela 15 - Caracterização dos carvões activados CPox e VPox ..... 59

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos relativos às cinéticas de pseudo-segunda ordem para a adsorção de iopamidol nos carvões activados estudados.  $K_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem,  $h$  é a velocidade de adsorção inicial,  $t_{1/2}$  é o tempo ..... 60

Tabela 17 - Parâmetros da isotérmica de ácido acetilsalicílico para as duas amostras de carvão activado. Coeficientes de correlação das linearizações ( $R^2$ ) e análise não linear do qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Os valores a negrito dão-nos o melhor ajuste..... 63

Tabela 18 - Caracterização dos carvões activados preparados a partir de sisal (Freire, 2011)..... 65

Tabela 19 - Parâmetros cinéticos relativos às cinéticas de pseudo-segunda ordem para a adsorção de iopamidol nos carvões activados preparados a partir de sisal  $K_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem,  $h$  é a velocidade de adsorção inicial,  $t_{1/2}$  é o tempo ..... 66

Tabela 20 - Dados relativos à recta de calibração do ácido acetilsalicílico em células de quartzo 1cm..... 84

Tabela 21 - Dados relativos à preparação e acidificação dos carvões activados ..... 85

Tabela 22 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão D/1:0,5/800/1-T86

Tabela 23 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão D/1:0,25/800/1-T ..... 87

Tabela 24 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão D/1:0,25/800/1-B ..... 88

Tabela 25 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão CFAC/1:1/700/1-T .....	89
Tabela 26 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão CFAC/1:0,5/700/1-T .....	90
Tabela 27 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão CP acidificado...	91
Tabela 28 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão VP acidificado...	92
Tabela 29 - Valores obtidos relativos à adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão CP (média de 2 ensaios) .....	93
Tabela 30 - Valores obtidos relativos à adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão VP (média de 2 ensaios) .....	94
Tabela 31 - Resultados da isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico em CP (média de 2 ensaios).....	95
Tabela 32 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de ácido acetilsalicílico em carvão CP .....	95
Tabela 33 - Resultados da isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico em VP (média de 2 ensaios).....	96
Tabela 34 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de ácido acetilsalicílico em carvão VP .....	96
Tabela 35 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão CP (média de 2 ensaios).....	97
Tabela 36 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão VP (média de 2 ensaios).....	98
Tabela 37 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão CFAC (média de 2 ensaios).....	98
Tabela 38 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão CP acidificado (média de 2 ensaios) .....	99

Tabela 39 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão VP acidificado (média de 2 ensaios) .....	100
Tabela 40 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão S/1:0,5/600/1 (média de 2 ensaios) .....	101
Tabela 41 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão S/1:1/600/1 (média de 2 ensaios) .....	101
Tabela 42 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão S/1:0,5/700/2 (média de 2 ensaios) .....	101
Tabela 43 - Isotérmica de iopamidol em carvão CP .....	102
Tabela 44 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de iopamidol em carvão CP .....	102
Tabela 45 - Isotérmica de iopamidol em carvão VP .....	103
Tabela 46 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de iopamidol em carvão VP .....	103
Tabela 47 - Isotérmica do iopamidol em carvão S/1:1/600/1.....	104
Tabela 48 - Isotérmica do iopamidol em carvão S/1:0,5/700/2.....	104



## Lista de Abreviaturas

---

AAS - Ácido acetilsalicílico

$A_{\text{BET}}$  - Área específica estimada por aplicação da equação BET

BDDT - Brunauer, Deming, Deming e Teller.

BET - Brunauer, Emmet, Teller

CA - Carvão activado

CFAC - carvão activado a partir de borras de café

DR – Dubinin- Raduskhevich

EPA - Environmental Protection Agency

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (do acrónimo inglês para International Union of Pure and Applied Chemistry)

PPCP - Composto farmacêutico e de higiene e cuidado pessoal (do acrónimo inglês para Pharmaceutical and Personal Care Products)

ppm - partes por milhão

$\text{pH}_{\text{PZC}}$  - pH no ponto de carga zero

PZC – ponto de carga zero (do acrónimo inglês para Point of Zero Charge)

$R^2$  – Coeficiente de correlação



## Glossário de Símbolos

---

B - Constante do método DR.

B - Ponto que corresponde ao preenchimento da primeira camada adsorvida.

$B_0$  - Parâmetro da equação DRS.

c - Parâmetro da equação BET.

$C_0$  - Concentração inicial de adsorvato.

$C_t$  - Concentração de adsorvato no instante t.

$K_1$  - Constante de velocidade de pseudo-1ª ordem.

$K_2$  - Constante de velocidade de pseudo-2ª ordem.

$n_{0,4}$  - Quantidade adsorvida pelo material de referência a  $p/p_0 = 0,4$

$N_a$  - Constante de Avogadro.

n - Quantidade adsorvida.

$n_a$  - Quantidade adsorvida à pressão p.

$n_m^a$  - Quantidade adsorvida na monocamada.

p - Pressão de equilíbrio.

$p_0$  - Pressão de saturação à temperatura de adsorção.

$p/p_0$  - Pressão relativa.

$pK_a$  - Logaritmo da constante de acidez.

Q - Calor de adsorção.

$q_t$  - Quantidade de adsorvato adsorvida no instante t

$q_e$  - Quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio

R - Constante dos gases perfeitos.

T - Temperatura.

t- Tempo.

TPD - Desorção térmica programada (do acrónimo inglês Thermal Desorption Program)

UV-Vis - Ultravioleta-Visível.

V - Volume de solução de adsorvato.

$V_m$  - Volume molar do azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$V_{\text{meso}}$  - Volume mesoporoso.

$V_{\text{total}}$  - Quantidade adsorvida a  $p/p_0 = 0,95$ .

$V_{\alpha_{\text{total}}}$  - Volume total de microporos estimados pelo método  $\alpha_s$

$V_{\alpha_{\text{ultra}}}$  - volume de ultramicroporos estimado pelo método  $\alpha_s$

$V_{\alpha_{\text{super}}}$  - volume de supermicroporos estimado pelo método  $\alpha_s$

W - Massa de carvão activado.

$\alpha_s$  - Quociente  $n/n_{\text{ads}0.4}$

$\sigma_m$  - Área de uma molécula de azoto adsorvida na monocamada a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\Delta G$  - Variação da energia de Gibbs.

$\Delta H$  - Variação da entalpia.

$\Delta S$  - Variação da entropia

## **Objectivo**

---

O objectivo do presente trabalho foi numa primeira fase preparar carvões activados pelo processo de activação química com  $K_2CO_3$  usando como precursores drêches (resíduos da indústria cervejeira) e borras de café.

Estes carvões foram preparados usando exactamente as mesmas condições experimentais já utilizadas em trabalhos anteriores ( $K_2CO_3$ /precursor, tempo e temperatura de activação). Pretende-se estudar o efeito do aumento da quantidade de precursor (*scale-up*) e do operador nas lavagens das amostras, nas propriedades texturais e químicas dos carvões. Com este estudo será possível avaliar a reprodutibilidade das propriedades texturais e químicas destes carvões activados.

A segunda fase deste trabalho tem como objectivo estudar a influência das propriedades texturais e da química de superfície na adsorção de compostos farmacêuticos (ácido acetilsalicílico e iopamidol) em carvões activados preparados a partir de sisal e em carvões comerciais.

Os resultados experimentais obtidos no estudo cinético e termodinâmico foram ajustados a vários modelos matemáticos permitindo compreender o mecanismo de adsorção.



## **Introdução**

---

Actualmente existe uma grande preocupação no que respeita aos aspectos ambientais, não só pela consciencialização por parte da população, como também por parte das instituições governamentais, no que diz respeito à existência de um controlo adequado dos níveis de poluição ambientais.

Entre as principais fontes de emissão de PPCPs (do acrónimo inglês para Pharmaceutical and Personal Care Products), incluem-se a indústria farmacêutica, os esgotos, as fugas de aterros e os efluentes de aquacultura. Podem encontrar-se PPCPs em qualquer curso de água alimentada por águas residuais (mesmo já sujeitas a tratamento), incluindo rios e águas subterrâneas. Estes compostos estão frequentemente presentes em meios aquáticos porque não se evaporam à temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Estes compostos são solúveis sendo a sua remoção reduzida durante o processo de tratamento de águas residuais, nomeadamente na coagulação e sedimentação (Stackelberg et al., 2004).

O consumo mundial de fármacos de diferentes classes cifra-se num número muito elevado de toneladas/ano (Carvalho et al., 2013). Estes compostos incluem, entre outros, antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, anti contraceptivos e meios de contraste radiológico. Depois do uso, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados, entrando nas estações de tratamento de águas residuais (ETARs) (Filho et al., 2007). Contudo, ao contrário de outros compostos orgânicos presentes no efluente, muitos dos produtos com actividade terapêutica não são removidos, na sua totalidade, pelos tratamentos vulgarmente usados (Gebhardt e Schroder, 2007). Como resultado, esses compostos são encontrados em efluentes de ETARs e consequentemente em águas superficiais e subterrâneas (Sacher et al., 2001). Segundo Kümmerer (K., 2004), os efeitos adversos causados por estes compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogénicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos.

A presença de fármacos na água potável é também reportada em diversos estudos (Carvalho, 2013, Halling-Sorensen et al., 1998, UNESCO), o que é sem dúvida uma questão de saúde pública. Assim, um problema emergente na ciência e engenharia do meio ambiente consiste no desenvolvimento de processos que promovam a remoção efectiva de compostos recalcitrantes, antes da descarga do efluente das ETARs no meio ambiente.

Na Figura 1, encontraram-se esquematizadas as principais rotas de introdução fármacos no meio ambiente:

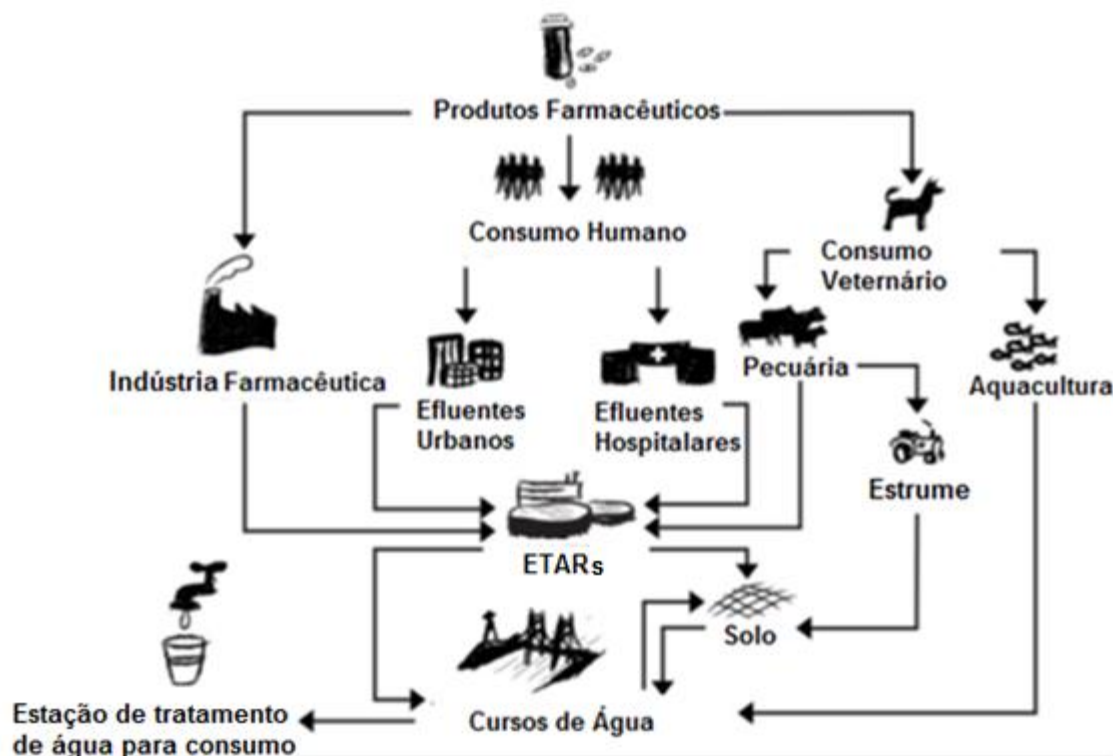


Figura 1 - Principais rotas de introdução de fármacos no meio ambiente (Carvalho et al., 2013)

Uma vez que os processos convencionais de tratamento de água residuais e efluentes industriais são incapazes de eliminar completamente os compostos persistentes, é necessário introduzir novas soluções. Os processos baseados na adsorção em carvão activado estão entre os mais eficientes para a remoção dos poluentes orgânicos, tal como muitos fármacos que não são eliminados pelos processos convencionais de tratamento de águas residuais (Mestre et al., 2007).

## 2.1. Tratamento de águas residuais

O tratamento de águas residuais consiste em quatro fases (Portugal):

- **Tratamento preliminar** - Numa primeira fase, as águas residuais, produzidas pela população através do uso doméstico ou pelas indústrias, chegam à ETAR onde são separados os resíduos sólidos de maior dimensão.
- **Tratamento primário** - Nesta etapa as águas residuais passam pela decantação primária, onde as partículas sólidas em suspensão são eliminadas por acção da gravidade.
- **Tratamento secundário** - As águas residuais sofrem um tratamento biológico através de microorganismos que digerem a matéria orgânica existente.



## ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

- **Tratamento terciário** - Nesta etapa do tratamento as águas residuais são submetidas a uma desinfecção e remoção de nutrientes. Removem-se bactérias, sólidos em suspensão, nutrientes em excesso e compostos tóxicos específicos, melhorando significativamente a qualidade da água.

O tratamento preliminar consiste na remoção dos resíduos sólidos de maior dimensão, por decantação. O tratamento primário realiza-se numa série de tanques de sedimentação e tem como objectivo a remoção de sólidos que se encontram em suspensão, bem como óleos e gorduras e parte da matéria orgânica em suspensão.

O objectivo do tratamento secundário é a remoção de matéria orgânica dissolvida e da matéria orgânica em suspensão não removida no tratamento primário. Nesta etapa removem-se substâncias orgânicas biodegradáveis solúveis utilizando lamas activadas. Os processos são aeróbicos sendo o efluente obtido clarificado por separação dos microorganismos. Para tal, o efluente é transferido para um novo tanque de sedimentação onde ocorre a deposição das lamas activadas. A desinfecção da água obtida após esta fase poderá ser suficiente para a descarga nos colectores.

O tratamento terciário inclui uma variedade de processos necessários à resolução de problemas específicos de cada efluente como, por exemplo, remover sólidos suspensos remanescentes, reduzir a CBO (carência bioquímica de oxigénio), remover iões metálicos ou outros produtos químicos (Cabrita, 2009)

A aplicação de carvões activados – CAs - no tratamento de água tem como objectivo remover os maioritariamente os compostos orgânicos poluentes que não são removidos pelos tratamentos biológicos convencionais. Estes compostos podem ser classificados em três categorias (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006):

- Matéria orgânica natural (NOM – do acrónimo inglês para Natural Organic Matter): composta na sua maioria por resíduos do metabolismo de seres vivos. Exemplo: benzeno, tolueno, fenóis e clorofenóis;
- Compostos orgânicos sintéticos: contaminantes emergentes, isto é, substâncias que seguramente estarão presentes no ambiente desde há muito, mas só recentemente foram identificadas.
- Produtos secundários do tratamento químico da água, como é o caso dos tri-halometanos ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ , entre outros). Este grupo de compostos pode ser encontrado na água como um produto dos tratamentos de cloração.

Existem vários grupos de poluentes emergentes, como os compostos desreguladores endócrinos (que imitam algumas hormonas ou bloqueiam as suas funções, resultando no mal funcionamento do sistema endócrino) e os compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado

peçoal (PPCPs, do acrónimo inglês para Pharmaceutical and Personal Care Products) (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

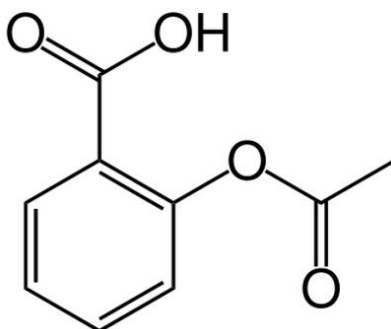
## **2.2. Compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal (PPCPs)**

Como o próprio nome indica, compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal são resíduos que todos nós produzimos diariamente, ou melhor, são compostos químicos fabricados com o fim de serem utilizados no nosso dia-a-dia e que se libertam para o ambiente de várias formas, tal como por exemplo, quando tomamos banho (no caso das fragrâncias e gel de banho), ou quando tomamos um medicamento pois a fracção não metabolizada e os metabolitos são excretados usualmente pela urina. Neste grupo de poluentes incluem-se pois princípios activos de diversos medicamentos, meios de contraste radiológico, fragrâncias, entre outros (López, 2011).

Entre os PPCPs, os compostos farmacêuticos são motivo de grande preocupação devido aos potenciais impactos ecológicos e ambientais, porque podem ser bioactivos em concentrações extremamente baixas, que se mantêm relativamente constantes dado estes compostos estarem continuamente a ser introduzidos no ambiente. Quando presentes em misturas os compostos farmacêuticos têm interacções bioquímicas imprevisíveis, podendo mesmo chegarem a integrar-se na cadeia alimentar, afectando especialmente os organismos aquáticos (Heberer et al., 2002).

### **2.2.1. Ácido acetilsalicílico**

O ácido acetilsalicílico é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios não-esteróides (AINE), utilizado como antipirético, analgésico e também como anticoagulante. A sua estrutura molecular está representada na figura 2, e algumas das suas propriedades são apresentadas na tabela 1.



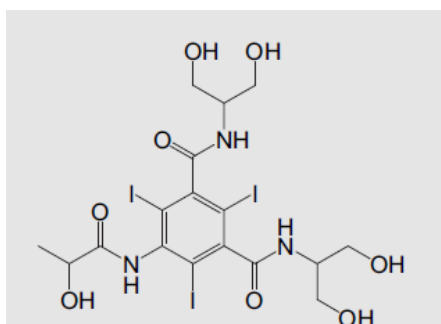
**Figura 2 - Estrutura molecular do ácido acetilsalicílico**

**Tabela 1 - algumas propriedades do ácido acetilsalicílico**

Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
CAS Number	50-78-2
Massa molar	180,14 g mol <sup>-1</sup>
Densidade	1,39 g cm <sup>-3</sup> (a 20°C)
Ponto de fusão	159°C
Solubilidade	0,00217 g cm <sup>-3</sup> (a 20°C)

### **2.2.2. Iopamidol**

O iopamidol é um meio de contraste radiológico. A sua estrutura molecular está representada na figura 3, e algumas das suas propriedades listadas na tabela 2.



**Figura 3 - Estrutura molecular do iopamidol (Joonseon et al., 2010)**

**Tabela 2 Propriedades físico-químicas do iopamidol (Fklder et al., 1988)**

Fórmula molecular	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
CAS Number	60166-93-0
Massa molar	777,08 g mol <sup>-1</sup>
Densidade	1,33 g cm <sup>-3</sup>
Ponto de fusão	327°C - 337°C
Solubilidade	850 g L <sup>-1</sup> (a 20°C)

Tal como se pode constatar pelos valores apresentados na tabela 3., presença de iopamidol em diversos tipos de água (incluindo água potável) tem sido comprovada em diversos estudos realizados em países europeus e também na Austrália.

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 3 - Presença de iopamidol em águas descritas na literatura**

<i>Pais</i>	<i>Local de detecção</i>	<i>Tipo de água</i>	<i>Quantidade iopamidol (µg/L)*</i>	<i>Método de detecção</i>	<i>Ref.</i>
Alemanha	Mainz	Água potável	0,244	Electrospray ionization	(Kormos et al., 2009)
	Munique		0,42	HPLC	(Wenzel et al., 2003)
	Mainz	Água subterrânea	0,470	Electrospray ionization	(Kormos et al., 2009)
	Wiesbaden	Água superficial	0,9	LC-electrospray	(Ternes e Hirsch, 2000)
	Mainz		0,180	Electrospray ionization	(Kormos et al., 2009)
	Rio Danúbio		0,21	HPLC	(Seitza, et al., 2006)
	Wiesbaden		4,3	LC-electrospray	(Ternes e Hirsch, 2000)
	Wiesbaden	Efluente	0,66	LC-electrospray	
	ETAR Braunschweig	Influente	2,3	LC-electrospray	(Ternes et al., 2007)
	ETAR	Efluente	1,9	LC-electrospray	
	Koblenz	Influente	45	LC - MS	(Kormos et al., 2011)
		Após pré-tratamento biológico	21	LC - MS	
		Efluente	16	LC - MS	
Espanha	Barcelona	Água subterrânea	0,157	Extracção fase sólida	(Teijon et al., 2010)
França	Villeurbanne	Água Potável	0,06	QSAR-modelos	(Delgado et al., 2012)
	Villeurbanne	Sistema de Distribuição	0,180	HPLC	
Austrália	Perth	Água residuais	10	LC-MS	(Busetti et al., 2008)

\* Valores médios; LC – cromatografia líquida; HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência; MS – espectroscopia de massa; QSAR – relação quantitativa estrutura – actividade

### ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

Pelos valores apresentados na tabela 3, pode verificar-se que o iopamidol não é totalmente removido pelas ETARs. O trabalho desenvolvido por (Kormos et al., 2011), sobre a monitorização de compostos farmacêuticos, nomeadamente o iopamidol, nos efluentes das diversas etapas da ETAR de Koblenz (Alemanha), demonstra que após o tratamento biológico é removido apenas cerca de 50% do iopamidol presente no influente, e mesmo após o tratamento terciário, a quantidade de iopamidol detectada corresponde a 35% da quantidade detectada à entrada da ETAR.

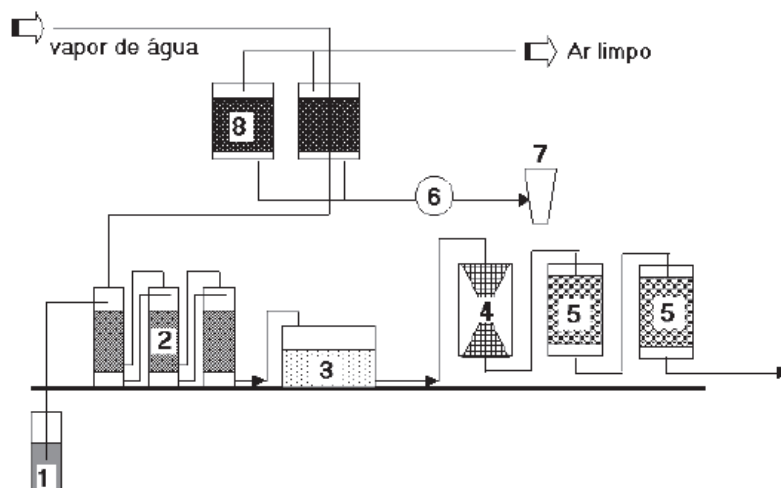
Diversos estudos sugerem que a toxicidade do iopamidol é elevada, estando reportados diversos efeitos neurotóxicos, tais como dor de cabeça, vômitos e náuseas (Duirk e Lindell, 2011). A exposição contínua a este composto pode mesmo levar a convulsões. Relativamente à dose letal, o iopamidol apresenta uma  $DL_{50}$  de 21,8g/kg em camundongos (ratos), além de poder ser letal por acumulação, ou seja, tem toxicidade crónica apesar de ser inferior à de outros meios de contraste (Mello, 2011).

### **2.3. Aplicação de carvões activados em processos de remediação ambiental**

O termo remediação ambiental engloba todas as acções que têm como objectivo atenuar os impactos causados por contaminantes, garantindo-se que o risco para a saúde humana seja eliminado (Hauck consultoria, 2012).

Um projecto de remediação ambiental só se deve iniciar tendo em consideração a correcta delimitação das fontes de contaminação, a compreensão das condições hidrogeológicas locais e das características do composto (Hauck consultoria, 2012)

A forma mais comum e amplamente usada na remediação de águas subterrâneas contaminadas com compostos voláteis, consiste num tratamento denominado “pump and treat” (ver figura 4). Neste processo a água contaminada é retirada por bombeamento, submetida a um processo de remoção dos poluentes e, por vezes, devolvida ao reservatório natural (Proença, 2011), com por exemplo os oceanos.



**Figura 4 - Esquema do processo de recuperação de água subterrânea: 1: poço de retirada da água, 2: colunas de “stripping”, 3: bioreactor, 4: filtro de cascalho, 5: filtro de carvão activado (húmido), 6: condensador, 7: separador, 8: filtro de carvão activado. (Peralta-Zamora et al., 2004)**

Normalmente, as técnicas utilizadas na depuração da água correspondem a processos de “air stripping” e remoção por adsorção em carvão activado. Embora eficientes, estes processos apresentam sérias limitações, principalmente relacionadas com os resíduos produzidos, pois por exemplo por adsorção obtêm-se sólidos com superfícies saturadas com compostos tóxicos. É necessário associar diversas tecnologias de tratamento que tornam os processos demorados e dispendiosos, aumentando a complexidade das instalações onde são realizados (Peralta-Zamora et al., 2004).

Relativamente aos compostos farmacêuticos, a sua adsorção em carvão activado é, cada vez mais uma opção viável, tendo em conta o seu baixo custo. O primeiro uso de carvões activados para fins de purificação de água é atribuída a Hipócrates (cerca de 400 AC), que, usam estes adsorventes no tratamento de água para evitar mau gostos e odores e acima de tudo para impedir a propagação de várias doenças (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). Hoje em dia, os carvões activados são utilizados nas ETARs, em estágios finais (tratamento terciário), embora também possam ser usados em etapas iniciais, especialmente no caso de influentes significativamente contaminados, o que permite a preservação das instalações de tratamento biológico secundário (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006). Assim, de acordo com Snyder et al. (Snyder, et al., 2007), cerca de dois terços das estações de tratamento de água nos EUA e no Canadá utilizam carvões activados como pré e/ou pós-tratamento.

## **2.4. Carvão Activado**

Actualmente existe um considerável esforço de investigação relativamente à optimização dos processos de preparação de carvões activados tendo em conta as suas propriedades texturais, nomeadamente a estrutura porosa e a química de superfície.

## ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

As matérias-primas geralmente utilizados para a produção de carvão activado são substâncias com alto teor de carbono e baixo teor de compostos inorgânicos. Assim, são utilizados resíduos sólidos provenientes de desperdícios de várias indústrias (Cardoso, 2004, M. Mourão, 2011).

Os carvões activados têm uma vasta gama de aplicações, que dependem das características texturais e da química superficial

### **2.5. Estrutura do carvão activado**

Os CAs são sólidos amorfos, compostos na sua maioria por carbono. Para além de carbono, possuem heteroátomos como oxigénio e, em menor quantidade, hidrogénio, azoto e enxofre, que podem estar já presentes na matéria-prima ou então são adicionados na preparação. Estes átomos estão ligados à superfície do carvão activado na forma de complexos ou grupos funcionais, podendo conferir ao carvão propriedades básicas ou ácidas (Cabrita, 2009). Na figura 5 está representada a estrutura de um carvão activado.



**Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de um carvão activado (Cabrita, 2009)**

Por serem materiais que apresentam diversas propriedades texturais e químicas é essencial que a sua caracterização seja exaustiva e a mais completa possível. A caracterização textural, permite determinar a área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros.

É conveniente distinguir entre superfície externa e interna do carvão activado, sendo a superfície das paredes dos poros a superfície interna, como ilustra a figura 6.

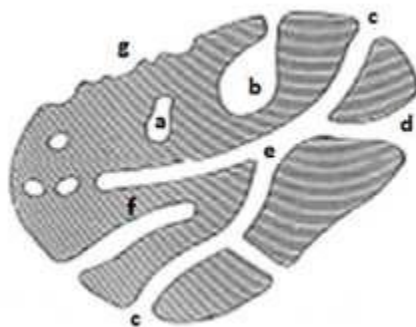


Figura 6 - Representação da secção transversal de um hipotético material poroso com (a) poro fechado; (b) poro aberto numa extremidade, poro cego, poro em forma de “tinteiro” ou “garrafa”; (c) poro aberto em forma de cilindro; (d) poro aberto em forma de fenda; (e) poro aberto que atravessa o material; (f) poro aberto numa extremidade ou poro cego; (g) rugosidade da superfície externa do material (Proença, 2011)

Segundo a IUPAC, os poros classificam-se em 3 grupos de acordo com o seu tamanho  $L$  (diâmetro de um poro cilíndrico ou largura de uma fenda), ilustrado na figura 7 (Cardoso, 2004):

❖  Microporos  –  $L$  é inferior a 2 nm. São preenchidos a pressões relativas baixas em consequência da sobreposição dos potenciais de adsorção de paredes opostas. Constituem a parte principal da área interna dos carvões activados contribuindo maioritariamente para a capacidade de adsorção. Os microporos dividem-se ainda em ultramicroporos, com  $L$  inferior a 0,7 e supermicroporos com  $L$  entre 0,7 – 2 nm.

❖  Mesoporos  –  $L$  compreendido entre 2 e 50 nm. Permitem que o adsorvato se difunda até aos microporos, sendo por isso designados também por poros de transição. O mecanismo de adsorção é diferente do observado nos microporos, neste caso o adsorvato condensa por condensação capilar.

❖  Macroporos  –  $L$  superior a 50 nm. Actuam como poros transportadores do adsorvato até aos poros de menores dimensões. Apresentam uma área superficial reduzida, tendo contudo grande influência na cinética do processo de adsorção.

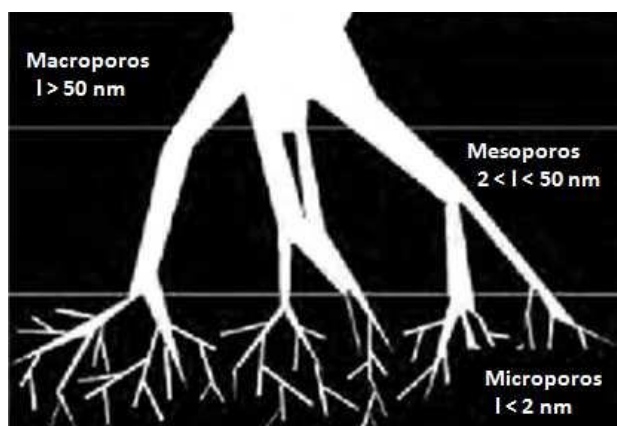


Figura 7 - Representação esquemática da estrutura porosa dos carvões activados. (Proença, 2011)



## **2.6. Preparação de carvões activados**

Os carvões activados são geralmente produzidos a partir de um material sólido de origem natural ou sintética com um elevado teor de carbono. O material precursor é sujeito a tratamentos a temperatura elevada, o que permite efectuar uma decomposição controlada do sólido, desenvolvendo-se a porosidade deste material

As propriedades e características dos carvões activados dependem do tipo de precursor utilizado e dos processos de transformação a que este for sujeito. Geralmente, a preparação dos CAs é usualmente efectuada pela conjugação de processos de carbonização e activação.

Durante o processo de carbonização, muitos elementos são removidos pela decomposição pirólítica da matéria-prima, originando um carbonizado. Simultaneamente ocorre o enchimento parcial dos interstícios livres da matriz carbonosa com resíduos de substâncias betuminosas, alcatrões, entre outros. Associado a este efeito, ocorre a formação predominante de macroporos, obtendo-se um material carbonoso com porosidade pouco desenvolvida e em área superficial reduzida tendo as propriedades texturais adequadas para ser usado como adsorvente (Schneider, 2008). Sendo assim, o carbonizado terá que passar por uma remoção dos resíduos, durante posterior activação, para que haja a formação de microporos. A activação é efectuada a várias temperaturas em atmosfera oxidante. Este tipo de activação designa-se por activação física. No entanto a activação pode também ser realizada impregnando o precursor num agente activante e efectuando um tratamento térmico em atmosfera inerte.

### **❖ Activação física**

A activação física é o processo pelo qual o precursor desenvolve uma estrutura porosa, aumentando a sua área superficial, pela acção de um tratamento térmico (a uma temperatura que pode variar entre 700°C e 1000°C), sob o fluxo de gás oxidante, como vapor de água, CO<sub>2</sub> ou ar, usados individualmente ou combinados (Azargohar e Dalai, 2005).

### **❖ Activação química**

Na activação química o precursor é impregnado com um agente activante. O agente activante é um composto com propriedades desidratantes que influencia a decomposição do precursor por calcinação, inibindo a formação de alcatrões no interior dos poros (Junior, 2004). Este tratamento é efectuada a temperaturas entre os 400°C e os 1000°C, implicando contudo uma lavagem minuciosa do material obtido de forma a remover o agente activante e os resíduos da reacção.

A activação química tem vantagens e desvantagens em relação à activação física. As vantagens podem ser descritas sumariamente como:

## ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

- Baixas temperaturas para calcinação;
- Maior rendimento do que a activação física (baixo "burn-off");
- Amostras com maior área superficial;
- Possibilita o controlo e manutenção da distribuição das dimensões dos poros, conseguindo-se obter amostras fundamentalmente microporosas.

As principais desvantagens da activação química são o uso de produtos, muitas vezes corrosivos, e a necessidade de um passo extra de lavagem do produto final (Junior, 2004).

Na literatura estão referidos diversos agentes activantes, como o carbonato de potássio (Mestre et al., 2007), o ácido fosfórico (Yabob e al Swaidan, 2012), o hidróxido de sódio (Hsing e Paula, 2011), e o hidróxido de potássio (Mendez et al., 2006).

### **2.6.1. Preparação de carvão activado a partir de biomassa**

Tal como se referiu anteriormente, os carvões activados podem ser preparados a partir de qualquer material com uma composição rica em átomos de carbono.

Existe uma vasta gama de materiais que têm vindo a ser utilizados como precursores na síntese de carvões activados, entre eles, caroços de azeitona (Niedersberg, 2012), caroços de pêssego (Oliveira, Furlan, e Zambiasi, 2011), cascas de amêndoa (Cardozo, 2009) e até mesmo borras de café (Castro, 2009).

O processo de preparação dos carvões activados é dispendioso, uma vez que ocorre a temperaturas elevadas, sendo o rendimento obtido baixo, devido a uma perda de massa significativa durante o processo de activação. Por este motivo, o material de partida deve ser de preço acessível, sendo uma mais-valia o reaproveitamento de desperdícios industriais.

A valorização de um resíduo sólido para a produção de carvão activado tem impacto do ponto de vista ambiental e económico, pois permite transformá-lo num produto com valor acrescentado e reduzir a sua quantidade no meio ambiente (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

Neste estudo prepararam-se carvões activados a partir de borras de café e resíduo da indústria da cerveja (drêches). Ambos são materiais orgânicos, ricos em carbono e de fácil obtenção, tendo por isso as características necessárias para serem considerados como precursores de carvões activados.

## **2.7. Aplicações dos carvões activados**

Como anteriormente referido, os carvões activados são excelentes adsorventes e muito versáteis, podendo ser usados em processos, tanto em fase líquida como em fase gasosa. As suas aplicações mais importantes estão relacionadas com o seu uso na remoção da cor, odor, sabor e outras impurezas indesejáveis orgânicas e inorgânicas da água potável; no tratamento de águas residuais; recuperação de solventes; purificação do ar; para a remoção da cor de vários tipos de xaropes de açúcar, óleos e gorduras; na purificação de vários produtos farmacêuticos; máscaras entre muitas outras aplicações (Bansal e Goyal, 2005).

No campo da catálise são usados tanto como suportes ou como catalisadores. Estas aplicações de carvões activados são de grande interesse económico em vários sectores e áreas de interesse tão diversas como a indústria alimentar, farmacêutica, química, petrolífera, mineira, nuclear e automóvel. Cerca de 80% do total de carvão activado produzido é consumido em aplicações de fase líquida, onde são usadas ambas as formas granular e em pó. Para aplicações de fase gasosa escolhe-se frequentemente a forma granular (Bansal e Goyal, 2005).

Os carvões activados são também aplicados como adsorventes nos processos de tratamento do ar, de resíduos industriais, purificação de substâncias na indústria farmacêutica e indústria química, adsorção de gases e na indústria alimentícia.

## **2.8. Caracterização de carvões activados**

O comportamento dos carvões activados e de outros materiais carbonáceos num processo de adsorção é determinado pela sua estrutura física e química superficial. Na estrutura física existem parâmetros como área superficial, volume poroso, e distribuição do tamanho de poros, que determinam a capacidade de adsorção do carvão. A natureza química corresponde à composição química da superfície exposta, onde a presença de heteroátomos (maioritariamente oxigénio, hidrogénio e azoto) leva à formação de complexos superficiais, os quais vão determinar o grau de interacção do carvão com o seu meio envolvente (Cabrita, 2009).

Existem muitos métodos e técnicas para o estudo da estrutura porosa de adsorventes sólidos. No caso dos carvões activados, um dos métodos indicados para a caracterização da porosidade é a adsorção em azoto líquido a  $-196^{\circ}\text{C}$  e dióxido de carbono a  $0^{\circ}\text{C}$ . A caracterização da estrutura química do carvão pode ser feita através de análise térmica e pela determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), entre outros métodos.

### **2.8.1. Caracterização da estrutura porosa – adsorção**

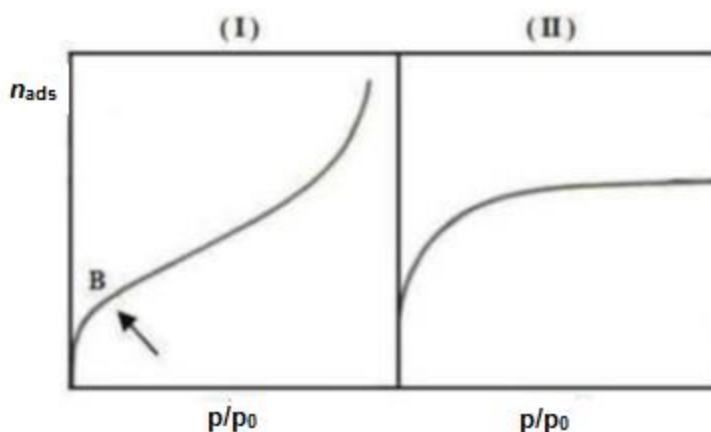
Segundo a IUPAC a adsorção é o enriquecimento (isto é, adsorção positiva) ou empobrecimento (isto é, adsorção negativa) de um ou mais componentes de uma fase numa camada interfacial (Bansal e Goyal, 2005).

A adsorção física resulta de forças dispersivas do tipo de van der Waals (ver anexo 6.2).

A adsorção é um processo espontâneo logo há uma diminuição da energia livre superficial do sistema,  $\Delta G < 0$ . No entanto  $\Delta S < 0$  pois as moléculas do adsorvato só podem deslocar-se sobre a superfície. Assim, como  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S < 0$  e  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  então  $\Delta H < 0$ , isto é a adsorção é um processo exotérmico. Como consequência a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, sendo a adsorção muito pequena para temperatura superior à temperatura crítica.

Quando o processo envolve apenas forças de van der Waals, sem alteração química das moléculas adsorvidas (o calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza do calor de condensação) estamos na presença de adsorção física (também designada por Fisissorção). Por outro lado na adsorção química estabelecem-se ligações químicas com centros activos da superfície, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (Quimissorção). O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reacção.

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas (adsorção em multicamadas). Na adsorção química forma-se apenas numa única camada molecular adsorvida (denominada de monocamada). Na figura 8 apresentam-se duas isotérmicas correspondentes à adsorção física e química (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).



**Figura 8 - Curva característica da adsorção física (I) e da adsorção química (II) (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006)**

## **2.9. Equilíbrio de adsorção**

Para a descrição quantitativa do equilíbrio de adsorção teremos que relacionar a quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $n_{ads}, \text{mol g}^{-1}$ ), isto é, a função  $n_{ads} = f(p, T)$ . Os valores experimentais podem ser obtidos (Fonseca, 2010):

- A temperatura constante, obtém-se uma isotérmica de adsorção,  $n_{ads} = f(p)$  (ou, quando a temperatura é inferior à temperatura crítica;  $n_{ads} = f(p/p_0)$  em que  $p_0$  é a pressão de saturação.
- A pressão constante, obtém-se uma isobárica de adsorção
- Para uma quantidade adsorvida constante, obtém-se uma isostérica de adsorção

As quantidades adsorvidas exprimem-se em termos de número de moles ou em volume de gás nas condições PTN, por unidade de massa do adsorvente.

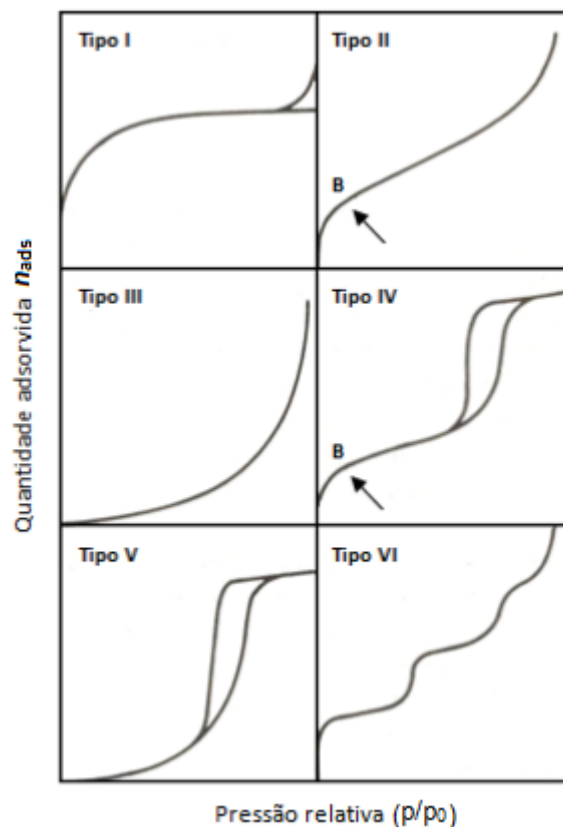
Nesta dissertação, as propriedades texturais das amostras dos carvões foram caracterizadas a partir de isotérmicas de adsorção de azoto a  $-196^\circ\text{C}$ .

### **2.9.1. Isotérmicas de adsorção**

A relação entre quantidades adsorvidas e pressão de equilíbrio a pressão constante, designa-se por isotérmica de adsorção. A pressão varia entre zero e a pressão de saturação do adsorvível à temperatura de adsorção,  $p_0$ , isto é, a pressão à qual o vapor passa ao estado líquido independentemente da presença do adsorvente.

Numa isotérmica de adsorção, quando se atinge a pressão correspondente à pressão de saturação em poros de um dado tamanho, há condensação e esses poros ficam saturados. À medida que aumenta a pressão, os poros maiores vão ficando saturados por condensação do adsorvato.

Segundo a IUPAC as isotérmicas de adsorção gás-sólido podem classificar-se em seis tipos (Fonseca, 2010). Cada tipo de isotérmica está associado a um determinado mecanismo, pelo que através da análise da configuração das curvas experimentais podem tirar-se algumas conclusões sobre a textura porosa do material. A classificação das isotérmicas de adsorção está ilustrada na figura 9.



**Figura 9 - Classificação das Isotérmicas de adsorção (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006)**

As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas. Estas isotérmicas correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos e com áreas externas desprezáveis. O patamar corresponde ao enchimento completo dos microporos e portanto a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Esta isotérmica representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma monocamada molecular adsorvida nos centros activos.

As isotérmicas do tipo II e III são características da adsorção em multicamada. Podem ocorrer em sólidos não porosos (neste caso a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material), em sólidos macroporosos (a condensação capilar ocorre a pressões relativas muito próximas da unidade, não sendo detectável experimentalmente) ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação (caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas).

As isotérmicas do tipo IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido. O volume dos poros pode ser estimado pela regra de Gurvitsch, convertendo a quantidade máxima adsorvida,  $n_{sat}^a$ , correspondente ao patamar, em volume líquido (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

## “Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”

$$V_p = n_{\text{sat}}^a \cdot V_M^L \quad \text{equação 1}$$

Sendo  $V_M^L$  o volume molar do adsorvato no estado líquido à temperatura que decorreu o ensaio de adsorção.

Estas isotérmicas observam-se em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade.

A isotérmica do tipo VI (em degrau) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida. As isotérmicas do tipo III e V são pouco frequentes e são características de interação gás-sólido fracas.

Num material com microporos associado a outros tipos de poros onde possa ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar, obtêm-se isotérmicas do tipo II ou IV, respectivamente. Os métodos baseados na isotérmica padrão, permitem analisar estes casos e detectar a presença de microporos.

Na figura 10 estão representadas três isotérmicas de adsorção em carvões activados.

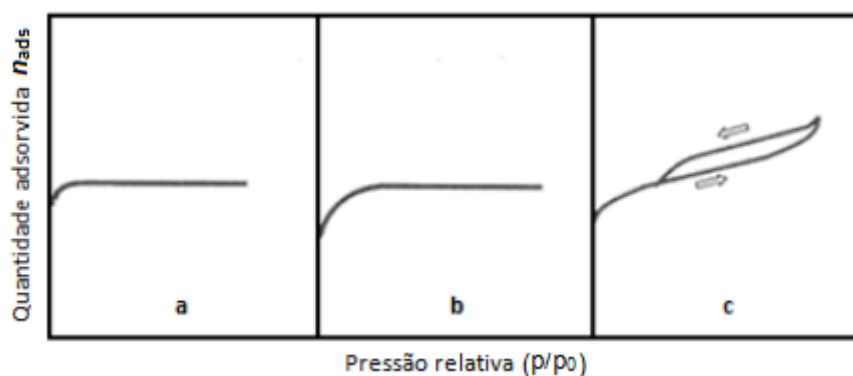


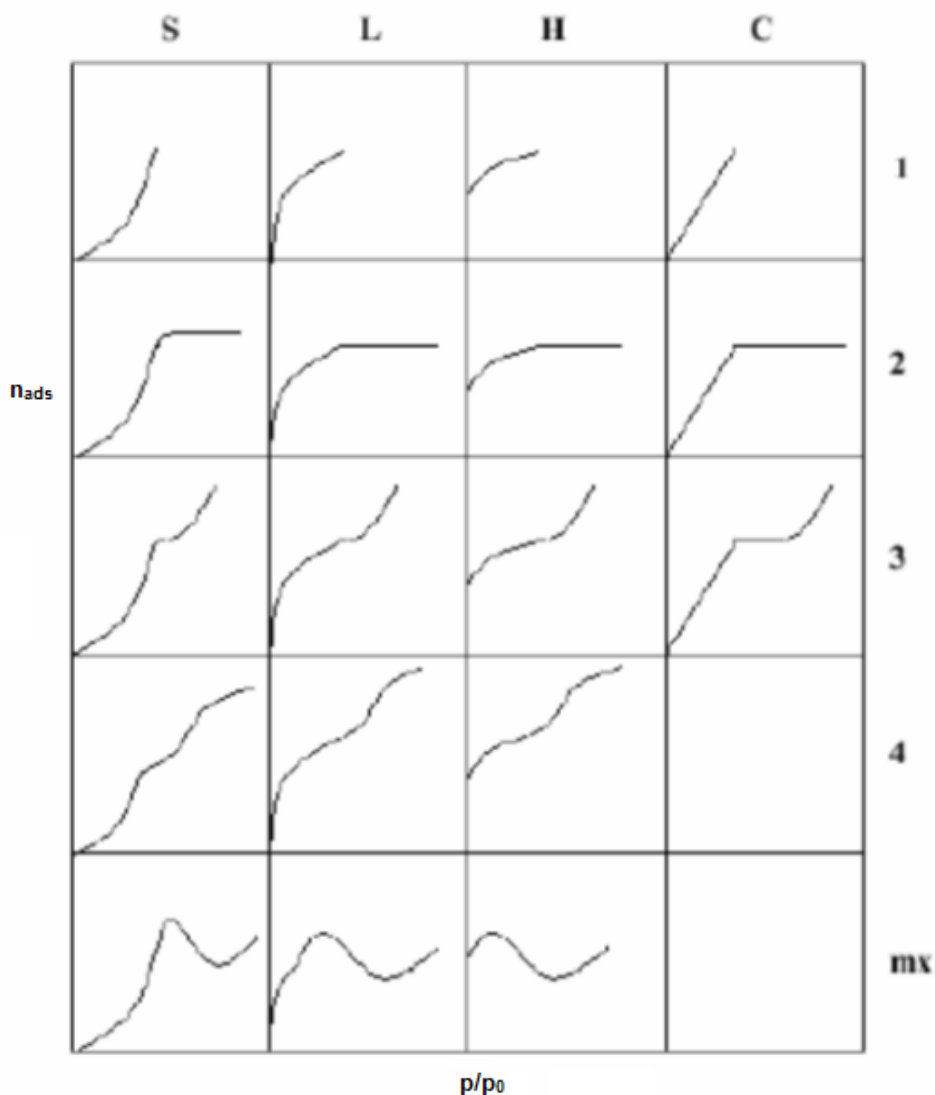
Figura 10 - Representação esquemática das isotérmicas de adsorção de carvões activados (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001)

A isotérmica do tipo a) corresponde a um carvão com uma distribuição estreita de microporos, e a forma da isotérmica indica que o processo de preenchimento destes está completo a pressões relativas muito baixas, uma vez que a quantidade de gás adsorvido se mantém constante até pressões relativamente elevadas. A isotérmica do tipo b) corresponde a carvões com uma distribuição de tamanho de microporos mais alargada, como indica a abertura do “joelho” da isotérmica. Uma isotérmica do tipo c) corresponde a carvões com uma ampla distribuição de microporos, acompanhada por uma mesoporosidade considerável que resulta no desvio do troço linear, que em a) e b) são paralelos ao eixo das pressões relativas, para pressões relativas elevadas. A curva de histerese, observada quando a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, é o resultado da condensação por capilaridade que ocorre

### ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

nos mesoporos, o gás é progressivamente adsorvido com a formação de um menisco (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

Para classificar as isotérmicas na interface sólido-líquido, utilizamos a classificação de Giles, que divide as isotérmicas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), tal como se apresenta na figura 11.



**Figura 11 - Classificação das isotérmicas de Giles (Terzyk, 2008)**

As isotérmicas do tipo S (sigmóide) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato - adsorvato. As isotérmicas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos centros activos. As isotérmicas do tipo H (“high affinity”) ocorrem quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente e por sua vez a quantidade inicial adsorvida é elevada e rapidamente o equilíbrio é alcançado. As isotérmicas do tipo C (“constant partition”) são lineares na gama de concentrações baixas.



## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

Subgrupo 2 - Indica a saturação da superfície do carvão activado. Subgrupo 3 – Corresponde a isotérmicas caracterizadas por uma subida após um ponto de inflexão. Subgrupo 4 - Indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido. Subgrupo mx - As isotérmicas apresentam um máximo a altas concentrações. Este último é um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorvato as interações adsorvato - adsorvato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorvato -adsorvente (Terzyk, 2008).

### **2.9.2. Modelos matemáticos**

- **Isotérmica de Langmuir**

No modelo de Langmuir, considera-se que à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando-se uma monocamada que cobre toda a superfície (Langmuir, 1918).

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes permissas:

- a adsorção é monomolecular,
- a superfície é energeticamente homogénea e não existe interacção entre as espécies adsorvidas

A expressão da isotérmica de Langmuir é representada pela equação:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + q_m \cdot C_e} \quad \text{equação 2}$$

Onde:

$K_L$  é a constante de Langmuir ( $L \cdot g^{-1}$ )

$q_m$  é a capacidade de adsorção na monocamada ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ )

$q_e$  é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente ( $mg \cdot g^{-1}$ )

Os parâmetros de adsorção,  $q_m$  e  $K_L$ , podem ser determinados a partir da linearização da equação de Langmuir expressa na equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad \text{equação 3}$$

A representação gráfica de  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$  é uma recta com intersecção  $1/(K_L \cdot q_m)$  e declive  $1/K_L$ .

## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

O parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , permite prever a forma da isotérmica de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela equação (Fonseca, 2010):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot Q_m} \quad \text{equação 4}$$

A tabela 4 indica a relação entre o valor de  $R_L$  e a possibilidade de adsorção

**Tabela 4 - Factor de separação (Fonseca, 2010)**

<b>Factor de Separação (<math>R_L</math>)</b>	<b>Observação</b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

- **Modelo de BET**

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, propuseram uma teoria para o fenómeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses admitindo, nomeadamente, a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo são (Figueiredo e Ribeiro, 1989):

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos.
- Não considera interações horizontais entre uma molécula e as moléculas vizinhas, na mesma camada. Consideram-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida.
- Todas as camadas, excepto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atractivo gerado na superfície.
- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação.

A equação de BET é expressa pela equação

$$n_{ads} = \frac{n_m^a \cdot C_t \cdot p}{(p_0 - p)[1 + (C_t - 1)p/p_0]} \quad \text{equação 5}$$

Onde:

### **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

$C_t$  - Constante relacionada com o tamanho do poro;  $p$  - Pressão;  $p_0$  - Pressão de saturação do gás;  $n_{ads}$  - Quantidade de gás adsorvido;  $n_m^a$  - quantidade adsorvida na monocamada;

Na sua forma mais básica,  $C_t$  é descrito pela expressão

$$C_t = e^{\frac{q_1 - q_L}{R_L}} \quad \text{equação 6}$$

Onde:

$C_t$  - Concentração de adsorvente no instante  $t$ ;  $q_1$  - Calor de adsorção da primeira camada;

$q_L$  - Calor de liquefacção do gás adsorvente;

Linearizando, vem:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{C-1}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{equação 7}$$

A quantidade adsorvida na monocamada,  $n_m^a$ , é dada por:

$$n_m^a = \frac{1}{m+b} \quad \text{equação 8}$$

onde  $m$  e  $b$  são parâmetros da linearização da equação de BET.

Para determinar o valor da área específica,  $A_{BET}$ , utiliza-se a seguinte equação:

$$A_{BET} = N_a \cdot n_m^a \cdot \sigma_m \quad \text{equação 9}$$

$N_a$  - constante de Avogadro,  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\sigma_m$  - área de uma molécula de azoto numa monocamada adsorvida a  $-196^\circ\text{C}$ ,  $1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ .

No caso dos carvões activados, a equação de BET só é, em geral, válida para valores de  $p/p_0$  entre 0,05 e 0,15.

- **Modelo de Freundlich**

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios activos, que constitui um tratamento válido quando não existe interacção apreciável entre as moléculas de adsorvato. O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas, sendo a capacidade de adsorção  $q_e$  é dada pela equação (Masel, 1996)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{equação 10}$$

Onde:

## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

$K_F$  - é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$n$  - um parâmetro empírico;

Fazendo a linearização:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad \text{equação 11}$$

O gráfico de  $\ln(q_e)$  em função de  $\ln(C_e)$  é uma recta com intersecção igual a  $\ln(K_F)$  e inclinação igual a  $1/n$ .

A constante de Freundlich ( $K_F$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante  $n$  relaciona-se com a força de adsorção. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável.

### **• Equação de Dubinin-Radushkevich**

A equação de Dubinin-Radushkevich (DR) é baseada na teoria do potencial de Polany e admite que o processo de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso e não a formação de diversas camadas nas paredes dos poros. O cálculo do volume microporoso total da amostra é feito através da equação de DR na forma linearizada, como mostra a equação (Choma e M.Jaroniec, 2006).

$$\log V = \log V - D \log^2 \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad \text{equação 12}$$

Onde:  $D = 0.434B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2$ ,  $V$  é o volume ocupado pela fase adsorvida,  $B$  uma constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente,  $T$  a temperatura a que o processo de adsorção ocorre,  $\beta$  corresponde a uma constante designada por “coeficiente de afinidade” e por fim  $p$  e  $p_0$  correspondem respectivamente à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação. A representação gráfica da equação de DR apenas é linear para valores baixos de pressões relativas, observando-se desvios à linearidade em sólidos não exclusivamente microporosos, que se acentuam com o aumento progressivo dos valores de pressões relativas. Uma explicação para este tipo de desvios é a condensação capilar nos mesoporosos, mas a existência de dois tipos de microporos no sólido com diferentes dimensões também tem vindo a ser apontada como justificação, dado que origina o mesmo tipo de desvios (Choma e M.Jaroniec, 2006).

### **✓ Modelos empíricos usados na análise de dados de adsorção: método $\alpha_s$**

O método  $\alpha_s$  é uma aproximação empírica para a avaliação da microporosidade. Compara a isotérmica de adsorção obtida para um dado adsorvato com uma isotérmica padrão do mesmo adsorvato num material de referência não poroso com uma química superficial semelhante à do

carvão em estudo. A isotérmica padrão reduzida é construída dividindo os dados de adsorção padrão,  $n$ , por  $n_{0,4}$  (a quantidade adsorvida pelo material de referência a  $p/p_0 = 0,4$ ). O quociente  $n/n_{0,4}$  é denominado  $\alpha_s$ . A isotérmica reduzida para o adsorvente não poroso padrão (curva  $\alpha_s$ ) é então obtida traçando o gráfico  $\alpha_s$  vs  $p/p_0$ . A curva  $\alpha_s$  para o sistema em estudo é obtida pelo gráfico da quantidade adsorvida pela amostra vs a adsorção padrão reduzida,  $\alpha_s$ .

Os volumes microporosos são obtidos pela extrapolação da zona linear e os seus valores são concordantes com os deduzidos pelos gráficos DR apenas nos carvões que apresentam microporosidade estreita (baixo grau de activação). No entanto, o método  $\alpha_s$  dá valores mais elevados que os obtidos a partir da equação DR para carvões com taxas de activação elevadas. Tendo em conta os dados adicionais para a adsorção de hidrocarbonetos para os mesmos carvões, concluiu-se que as curvas  $\alpha_s$  fornecem o valor do volume microporoso total dos carvões activados, incluindo microporos estreitos (ultramicroporos) e mais largos (supermicroporos) (Gregg e Sing, 1991).

Os gráficos  $\alpha_s$  apresentam frequentemente duas secções lineares. A primeira secção corresponde normalmente a  $\alpha_s < 1$  ( $p/p_0 < 0,4$ ), que corresponde à adsorção nos microporos mais largos, assim que os microporos mais estreitos estejam preenchidos a pressões relativas muito baixas. O declive desta secção permite o cálculo da área superficial deste tipo de porosidade e a intercepção o cálculo do volume dos microporos mais estreitos. A segunda zona linear, a valores de  $\alpha_s$  mais elevados, corresponde à adsorção em multicamada na área externa. O declive desta secção fornece a área superficial externa, a sua intercepção o volume microporoso total. Esta análise permite uma estimativa semi-quantitativa da distribuição de tamanho dos microporos, segundo duas condições: os poros são rígidos e não são distorcidos durante as medições de adsorção física, e os ultramicroporos e supermicroporos apresentam as dimensões já referidas.

Existem outros modelos matemáticos vulgarmente usados para a interpretação das isotérmicas. No entanto, dado não terem sido utilizados neste trabalho, são apresentados nos anexos 8.3 e 8.4.

## **2.10. Caracterização da química de superfície de carvões activados**

A influência da química de superfície dos carvões na adsorção em solução é algo que está bem demonstrado na literatura. O oxigénio é um dos heteroátomo que tem mais influência nas aplicações dos carvões, pois origina diversos tipos de grupos superficiais, que podem igualmente conter hidrogénio. Estes grupos superficiais têm a sua origem no material precursor, no processo de activação ou são introduzidos depois da preparação por um tratamento posterior, pois o carvão tem uma grande tendência para adsorver quimicamente o oxigénio relativamente a outras espécies. Deste modo formam-se grupos superficiais carbono-oxigénio que podem ser ácidos, neutros ou básicos (Bandosz e Ania, 2006).

## ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

Os grupos funcionais carbono-oxigénio não se formam exclusivamente por reacção com o oxigénio mas podem também ser resultantes de reacções com outros gases oxidantes (ex.:  $O_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ) ou com soluções oxidantes (ex.:  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ).

A temperatura a que um carvão activado é exposto ao oxigénio determina a natureza dos grupos que se formam (Dabrowskiet al., 2005):

- ✓ Carvões expostos ao oxigénio a temperaturas entre  $200^{\circ}C$  –  $700^{\circ}C$  apresentam superfícies com características ácidas.
- ✓ Carvões expostos ao oxigénio a temperaturas inferiores a  $200^{\circ}C$  e superiores a  $700^{\circ}C$  apresentam superfícies com características básicas.

A gama de temperatura para a qual ocorre o desenvolvimento de propriedades ácidas ou básicas não é rígida e não existe uma transição nítida entre as propriedades básicas ou ácidas. Os grupos funcionais não só influenciam o comportamento da superfície, como também permitem que a química superficial seja alterada conforme a aplicação para a qual se pretende usar o carvão.

Neste trabalho foi efectuada uma acidificação da superfície de carvões comerciais de modo a poder avaliar a influência da química superficial no processo de adsorção dos compostos farmacêuticos ensaiados

### **2.10.1. $pH_{PZC}$ – pH no ponto de carga zero**

Devido ao carácter anfotérico da superfície do carvão, ou seja, a existência de grupos ácidos e básicos, em aplicações em fase líquida as propriedades de sua superfície são influenciadas pelo valor de pH da solução. Uma carga negativa deve-se à dissociação dos complexos de oxigénio com carácter ácido na superfície, tais como ácidos carboxílicos ou grupos fenólicos (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). Estes centros comportam-se assim como ácidos do tipo de Brønsted. Uma carga positiva é resultante dos complexos de oxigénio na superfície com carácter básico ou devido à existência de regiões ricas em electrões no interior das camadas gráficas actuando como centros básicos de Lewis, que aceitam protões da solução aquosa (Mohan et al., 2005).

O ponto de carga zero representa uma propriedade da superfície e é um factor importante para a adsorção, por exemplo, de muitos electrólitos fracos como é o caso dos compostos farmacêuticos.

O valor de pH ao qual a concentração de centros activos protonados é igual à concentração de sítios activos desprotonados, ou seja, quando a carga superficial do carvão é zero é chamado o ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ). Para carvões tipicamente anfotéricos, a superfície está carregada

## ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

positivamente quando  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  e negativamente carregada quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  (Bandosz e Ania, 2006).

É comum assumir-se que para um valor de pH inferior ao valor de  $\text{pK}_a$  a adsorção de compostos orgânicos não ionizáveis não depende da carga superficial do carvão activado. No entanto para valores de pH superiores ao valor do  $\text{pK}_a$  de compostos, estes encontram-se dissociados e a sua adsorção na forma ionizada depende da carga superficial do carvão.

O carácter ácido ou básico da superfície de um carvão é determinado através da medição do pH de uma suspensão carvão em água (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

### **2.11. Adsorção em fase líquida**

A adsorção a partir de uma solução, em comparação com a fase gasosa, é relativamente simples de realizar experimentalmente, pois não estão envolvidas variações de volume e as técnicas analíticas podem ser adaptadas facilmente para mediar variações de concentração em soluções complexas. Mas apesar da aparente simplicidade existem factores a considerar, como a adsorção competitiva, que pode ocorrer entre o solvente e o soluto. Além disto, consoante a concentração do soluto a espécie presente pode ser diferente. (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

A capacidade de adsorção de carvões activados em fase líquida pode ser influenciada por vários factores, como a natureza da estrutura porosa, conteúdo em cinzas, grupos funcionais de superfície; da natureza do adsorvato, o seu  $\text{pK}_a$ , a presença de grupos funcionais, polaridade, peso molecular e dimensões; das propriedades da solução (pH, força iónica) (Bexiga, 2008).

#### **2.11.1. Cinéticas de adsorção**

Os adsorventes utilizados no processo de adsorção são, na prática, sólidos porosos que possuem uma área superficial desenvolvida, o que leva a que o processo global de adsorção envolva várias etapas.

Num processo de adsorção de um soluto dissolvido numa fase aquosa, podem-se distinguir as seguintes etapas consecutivas:

- Transferência de massa: o transporte externo das moléculas de adsorvato desde a solução até à superfície das partículas de adsorvente.
- Difusão intrapartícula: desde a superfície externa do adsorvente até aos centros activos de adsorção.

## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Adsorção das moléculas sob a superfície dos poros internos do adsorvente (etapa de adsorção).

O passo de transferência de massa que ocorre numa fase inicial do processo de adsorção pode ser explorado através do cálculo da constante de velocidade da transferência de massa externa ( $k_s$ ). O seu valor pode ser obtido do declive da linearização dos instantes iniciais do gráfico de  $C/C_0$  vs tempo. Esta abordagem simples permite uma aproximação precisa da constante de velocidade  $k_s$ , baseada em modelos de resistência (Walker e Weatherley, 1999).

Do ponto de vista cinético, a etapa de adsorção é a mais rápida de todas, considerando-se que o equilíbrio é atingido de forma instantânea, de modo que, a quantidade de soluto adsorvido sob a superfície do poro se encontra em equilíbrio com a concentração do soluto em solução. Nestas condições, o transporte externo e/ou a difusão intrapartícula serão os factores que condicionarão a velocidade global do processo de adsorção.

A velocidade de adsorção do soluto no adsorvente é descrita pela cinética de adsorção, cujo tipo permite prever a velocidade a que cada poluente é removido de soluções aquosas.

A quantidade de adsorvato adsorvido é determinada a partir da equação

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} \cdot V \quad \text{equação 13}$$

Onde:

$q_t$  : quantidade de adsorvato adsorvida no tempo  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>)

$C_0$  : concentração inicial de adsorvato (mg.L)

$C_t$  : concentração de adsorvato no tempo  $t$  (mg.L)

$V$  : volume de solução de adsorvato (L)

$W$  : massa de carvão activado (g)

As equações cinéticas de primeira ordem de Lagergren e de segunda ordem (Ho e McKay, 1999) baseiam-se na adsorção do adsorvato da solução para o adsorvente, e são designadas, respectivamente, por modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Ho YS., 2006).

- **Modelo cinético de pseudo-primeira ordem**

A equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{equação 14}$$

onde:

$K_1$ : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>)



## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

Integrando a equação 14 para as condições fronteira  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , e reajustando vem:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad \text{equação 15}$$

A constante de velocidade de pseudo-1ª ordem,  $K_1$ , pode ser obtida directamente do declive da recta obtida a partir da representação de  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$ .

- **Modelo cinético de pseudo-segunda ordem**

A equação de pseudo-segunda ordem é expressa pela equação

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{equação 16}$$

onde:

$K_2$  : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g.mg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)

$q_e$  e  $q_t$  : quantidade de composto no equilíbrio e no momento  $t$ , respectivamente, (mg.g<sup>-1</sup>).

Separando as variáveis e integrando ambos os membros da equação vem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{equação 17}$$

A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem,  $K_2$ , e a quantidade de composto no equilíbrio,  $q_e$ , podem ser obtidos directamente do declive e da ordenada na origem do gráfico de  $(t/q_t)$  vs  $t$ . O produto  $K_2 \cdot q_e$  representa a velocidade inicial de adsorção, representada por  $h$ .

O tempo de meia-vida define-se como o tempo necessário para que metade da quantidade de adsorvato que será adsorvido no equilíbrio fique na superfície de adsorvente, sendo por isso uma medida da velocidade de adsorção. O valor do tempo de meia-vida,  $t_{1/2}$ , é dado pela seguinte equação

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e} = \frac{1}{\text{declive}} \quad \text{equação 18}$$



## **Materiais e métodos**

---

### **2.12. Materiais**

Nesta dissertação foram utilizados carvões preparados no laboratório a partir de drêches e borras de café. Foram também utilizados carvões comercializados pela firma Quimitejo, amostras CP e VP, produzidos a partir de, respectivamente, casca de coco e carvão vegetal por activação com vapor de água. Os compostos considerados nos ensaios de adsorção em solução foram o ácido acetilsalicílico e o iopamidol.

### **2.13. Preparação de carvões activados**

Na preparação de carvões activados, utilizaram-se os seguintes precursores: as drêches, fornecida pela Sociedade Central de Cervejas, S.A., fábrica da Vialonga, e borras de café de marca Torrié, lote de prata, dispensadas pelo restaurante “A toca”, situado em Leiria.

Recorreu-se à activação química, que consiste numa primeira etapa na impregnação do material precursor com o composto químico seleccionado como agente activante. A segunda etapa é a activação, que consiste num tratamento térmico, procedendo-se no final à lavagem do material, que consiste na mistura de água desionizada em abundância com o carvão, seguido de uma decantação. O processo é repetido e controlado medindo o pH. As duas últimas lavagens são feitas a quente e considera-se que o carvão está lavado quando o valor de pH coincide com o da água destilada. Convém notar que, durante as decantações, há sempre alguma perda das partículas mais pequenas de carvão que se mantêm em suspensão mesmo após se deixar a mistura em repouso durante uma noite.

As borras de café foram secas na estufa, com ventilação, a 100°C, durante uma noite. As drêches foram usadas tal como foram fornecidas, tendo sido considerado uma percentagem de humidade de 73%.

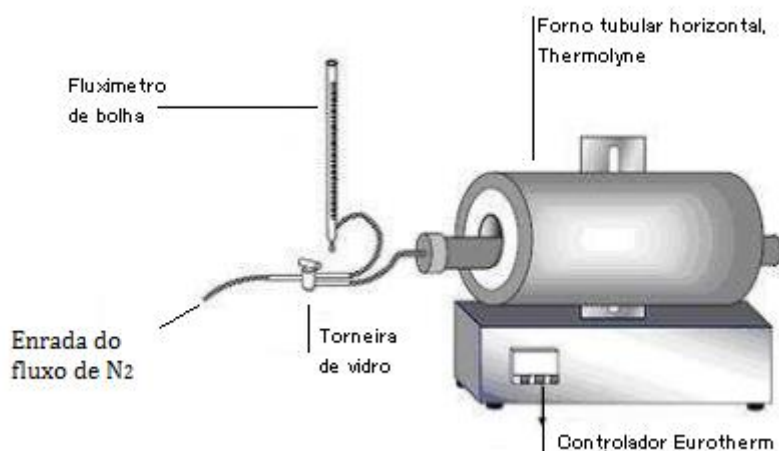
#### **2.13.1. Impregnação**

O processo de impregnação consiste em dissolver a massa desejada de agente activante na quantidade de água mínima necessária de forma a permitir uma boa homogeneização e garantir o contacto da solução com toda a matéria-prima. O agente activante utilizado foi o carbonato de potássio, da marca aldrich, com um grau de pureza de 99%.

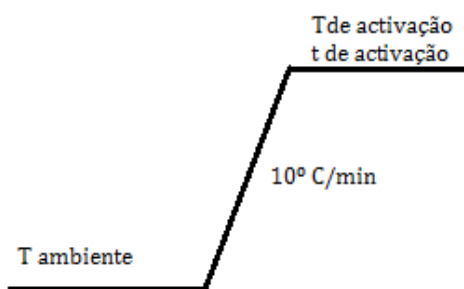
A mistura ficou sob agitação à temperatura ambiente durante 2h, a 700 rpm, sendo, em seguida colocada numa estufa a 100°C. De modo a garantir a secagem, a amostra foi deixada na estufa durante uma noite (mínimo 17h).

### **2.13.2. Activação**

A matéria impregnada foi submetida a um tratamento térmico sob fluxo de azoto de 5 cm<sup>3</sup>/s, num forno tubular Barnstead Thermolyne, 21100, (ver figura 14), equipado com um controlador Eurotherm 2116. A amostra foi colocada num tubo de cerâmica, cujas extremidades estavam tapadas com uma rede de aço inox, que se introduziu no interior de um tubo de aço inox (ver esquema de montagem na figura 12). Houve um ensaio em que se substituiu o tubo cerâmico por uma barquinha também de cerâmica. As amostras foram submetidas a uma calcinação de acordo com o perfil térmico reproduzido na figura 13.



**Figura 12 - Representação da montagem experimental usada na preparação dos carvões activados**



**Figura 13 - Perfil de temperatura do processo de activação**

Após activação, deixou-se arrefecer a amostra dentro do forno até a temperatura ser inferior a 100°C, mantendo-se o fluxo de azoto. Lavou-se a amostra, tal como descrito anteriormente, secou-se e por fim pesou-se.



**Figura 14 – Forno tubular onde se realizou o tratamento térmico das amostras (Barnstead Termolyne 21100, equipado com um controlador Eurotherm 2116)**

### **2.13.3. Acidificação de carvão activado**

De modo a avaliar a influência da química superficial dos carvões activados na adsorção do iopamidol e do ácido acetilsalicílico, procedeu-se à acidificação dos carvões CP e VP.

A acidificação foi realizada com uma solução de ácido nítrico a 21% preparada a partir de uma solução mãe a 61% (32,3 ml da solução mãe, para 100ml de solução).

Experimentalmente juntou-se 10 ml da solução de ácido nítrico a 1 grama de carvão activado, previamente seco a 100°C na estufa. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura de ebulição até se obter uma pasta. Terminou-se então o tratamento e procedeu-se à etapa de lavagem, a qual foi efectuada consoante o descrito na secção de preparação de carvão activado. As amostras serão designadas por CPox e VPox.

### **2.13.4. Identificação das amostras**

As condições experimentais de preparação e designação das amostras estão apresentadas na tabela 5. O tempo de activação foi de uma hora para todos os casos. No nome das amostras, T significa activação em tubo e B activação em barquinha.

## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 5 Designações das amostras e respectivas condições experimentais do processo de preparação**

Amostra	Matéria-prima	Proporção de precursor:K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (m/m)	Temperatura de activação (°C)
D/1:0,5/800/1-T	drêche	1:0,5	800
D/1:0,25/800/1 - T	drêche	1:0,25	800
D/1:0,25/800/1 - B	drêche	1:0,25	800
CFAC/1:1/700/1 - T	Borras de café	1:1	700
CFAC/1:0,5/700/1 – T	Borras de café	1:0,5	700

### **2.14. Caracterização de amostras**

A caracterização textural das amostras foi realizada por adsorção de azoto a -196 °C. A química superficial foi caracterizada determinando o pH no ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>).

#### **2.14.1. Adsorção de azoto**

As isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C foram obtidas no equipamento automático Nova 2200e, da Quantachrome (ver figura 15). Em cada ensaio usaram-se cerca de 50 mg de amostra e antes de traçar a isotérmica esta foi desgaseificada a 120 °C durante uma noite, sob vácuo.



**Figura 15 – Equipamento automático Nova 2200e, Quantachrome**

### **2.14.2. $pH_{PZC}$ – pH no ponto de carga zero**

Os ensaios foram realizados com água do tipo I, previamente fervida e seguidamente arrefecida em ambiente inerte (borbulhando azoto). A suspensão inicial de carvão activado tem uma percentagem de 10% em massa de carvão. Para tal, num frasco de vidro, juntou-se 0,9 ml de água a 100 mg de carvão activado previamente seco na estufa a 100°C durante 1 noite e arrefecido no exsiccador. Fez-se borbulhar azoto dentro do frasco de vidro de forma a obter-se uma atmosfera desprovida de oxigénio, ou seja, inerte.

Colocou-se a suspensão a agitar durante 24 horas, à temperatura ambiente, procedendo-se em seguida à medição do pH com um eléctrodo 744 pH Meter da Metrohm. Após esta medição, foram adicionados os volumes de água necessários a obter suspensões com concentrações de 8, 6, 4 e 2 % em massa de carvão, deixando sempre a suspensão sob agitação em ambiente inerte, durante 24 horas, antes de realizar a leitura do pH. Na tabela 6, está indicado o volume de água a adicionar em relação às diluições efectuadas.

**Tabela 6 – Volumes de água a adicionar de forma a obter as suspensões de carvão activado**

% CA (m/m)	10%	8%	6%	4%	2%
Volume de H <sub>2</sub> O (ml)	0,90	1,15	1,56	2,40	4,90
	→	→	→	→	→
Volume a adicional (ml)	0,25	0,41	0,84	2,50	

### **2.15. Adsorção em fase líquida**

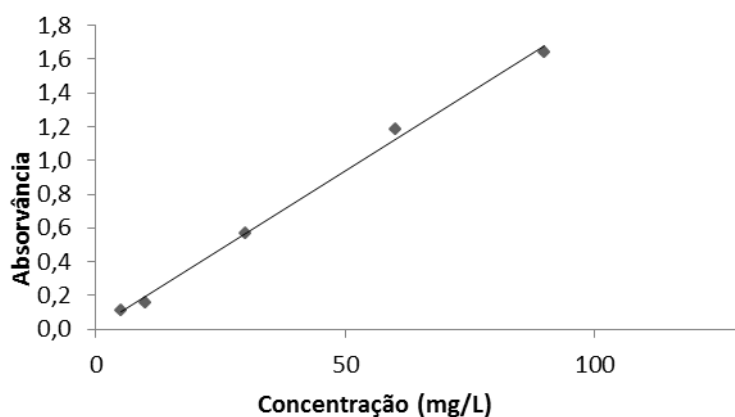
Com o objectivo de estudar as potencialidades de carvões activados como adsorventes, foi realizado um estudo de adsorção de dois compostos farmacêuticos: ácido acetilsalicílico (também designado AAS) e iopamidol. O AAS utilizado é proveniente da Prolabo, (lote 10F160019), e o iopamidol foi cedido pela Hovione (lote 163926HQ01324).

Este estudo foi realizado com carvões preparados no laboratório. Para fins comparativos utilizaram-se dois carvões comerciais CP e VP, tal qual foram fornecidos e após tratamento de oxidação.

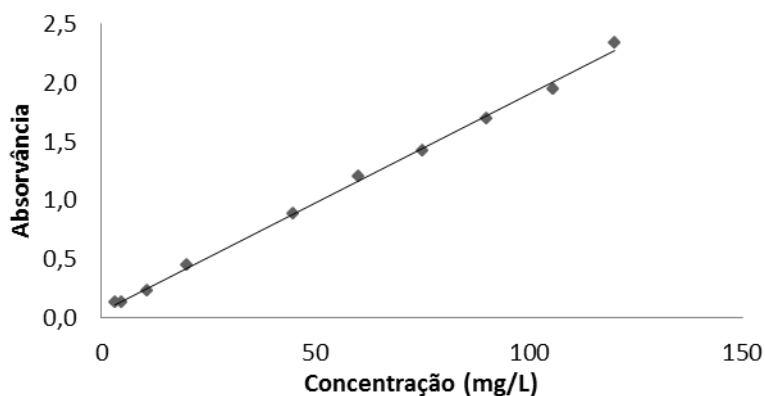
As soluções utilizadas para estes estudos foram preparadas utilizando água do tipo I.

### **2.15.1. Quantificação das soluções de ácido acetilsalicílico e iopamidol**

As concentrações das soluções de ácido acetilsalicílico e iopamidol foram determinadas por espectroscopia de UV-vis, usando um espectrofotómetro marca Thermo Scientific, modelo genesys 10S (ver figura18)). No caso do ácido acetilsalicílico as absorvâncias foram medidas ao comprimento de onda de 226 nm, (estando apresentados os valores no anexo 8.5), enquanto para o iopamidol as medidas foram feitas ao comprimento de onda de 242 nm, previamente concebida por Maria del Mar (Diaz, 2012). As rectas de calibração obtidas estão representadas nas figuras 16 e 17 e os respectivos ajustes lineares apresentados na tabela 7.



**Figura 16 - Gráfico da absorvância em função da concentração de ácido acetilsalicílico. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm**



**Figura 17 - Gráfico da absorvância em função da concentração de iopamidol. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm (Diaz, 2012)**





**Figura 18 – Espectrofotómetro Thermo Scientific, genesys 10S**

**Tabela 7 – Linearizações dos ajustes às rectas de calibração do ácido acetilsalicílico e do iopamidol**

Composto	Equação da recta	R <sup>2</sup>
AAS	$Y=0,0185x + 0,018$	0,9965
Iopamidol	$Y=0,0184x + 0,058$	0,9981

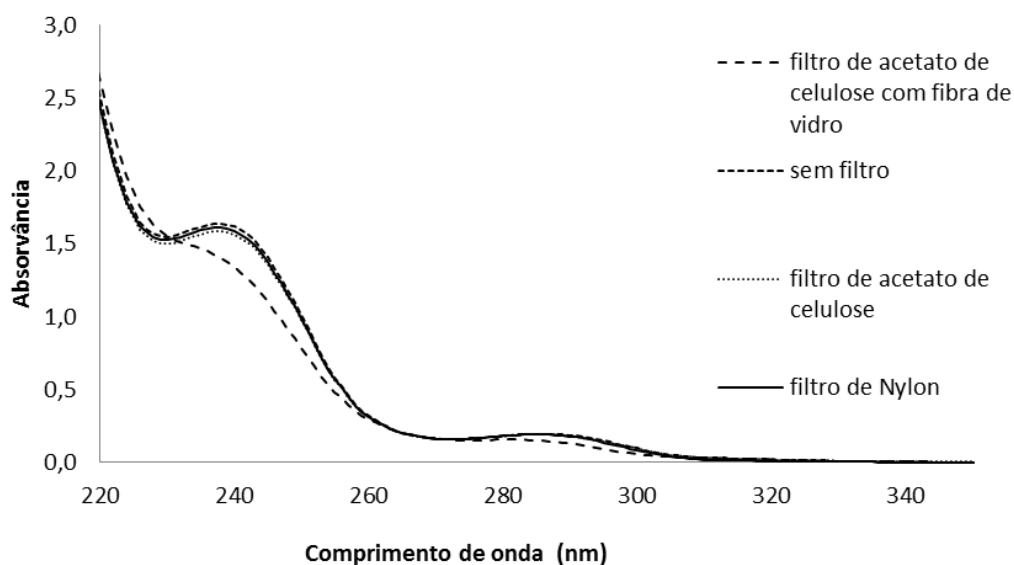
### **2.15.2. Selecção do filtro**

Como será referido mais adiante, para calcularmos a quantidade de ácido acetilsalicílico ou iopamidol adsorvida após contacto com o carvão activado, é necessário filtrar a solução de modo a que as partículas do carvão fiquem retidas no filtro e se obtenha uma solução límpida para a análise em UV-vis. É então necessário ter a certeza que o filtro retém apenas o carvão e não o composto em estudo, isto é, é necessário seleccionar um filtro adequado para que não haja adsorção do composto no material que constitui o filtro.

No caso do ácido acetilsalicílico, experimentaram-se 3 filtros diferentes, um de Nylon, um de acetato de celulose revestido a fibra de vidro e um de acetato de celulose, todos com poros de 45µm e todos filtros novos.

Preparou-se uma solução de 90 ppm de ácido acetilsalicílico, e obteve-se um espectro de UV-vis. Fez-se passar a solução preparada pelos diferentes filtros e mediu-se a absorvância no UV-vis das soluções filtradas.

Pelos resultados apresentados na figura 19, pode concluir-se que apenas o filtro de acetato de celulose com fibra de vidro retém o AAS, pelo que é o único que não pode ser utilizado para filtrar as soluções deste composto. Para a continuação do estudo foi escolhido o filtro de acetato de celulose.



**Figura 19 - Espectros de absorção da solução do ácido acetilsalicílico filtrada e não filtrada. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm**

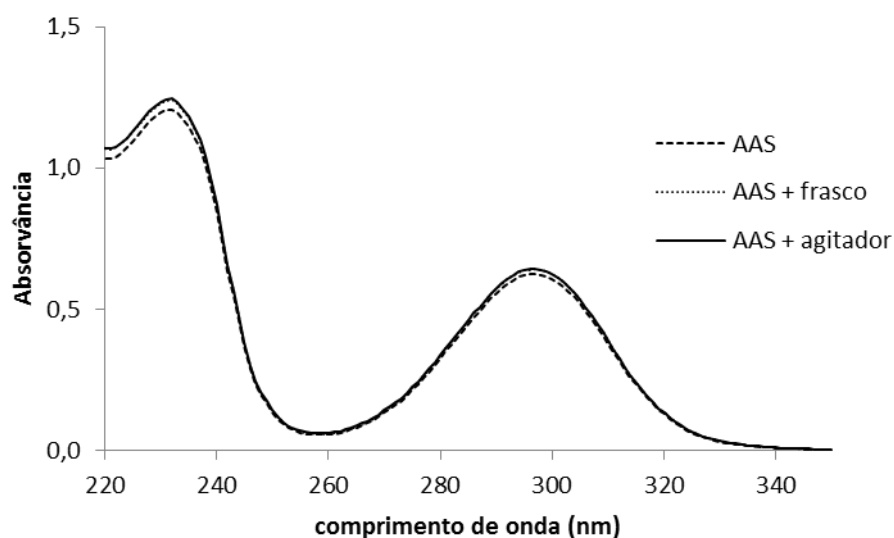
No caso do iopamidol, não foi necessário realizar o teste dos filtros, pois em trabalhos anteriormente realizados no laboratório este estudo já tinha sido efectuado, tendo-se concluído que o filtro a utilizar é o de Nylon.

### **2.15.3. Teste do frasco**

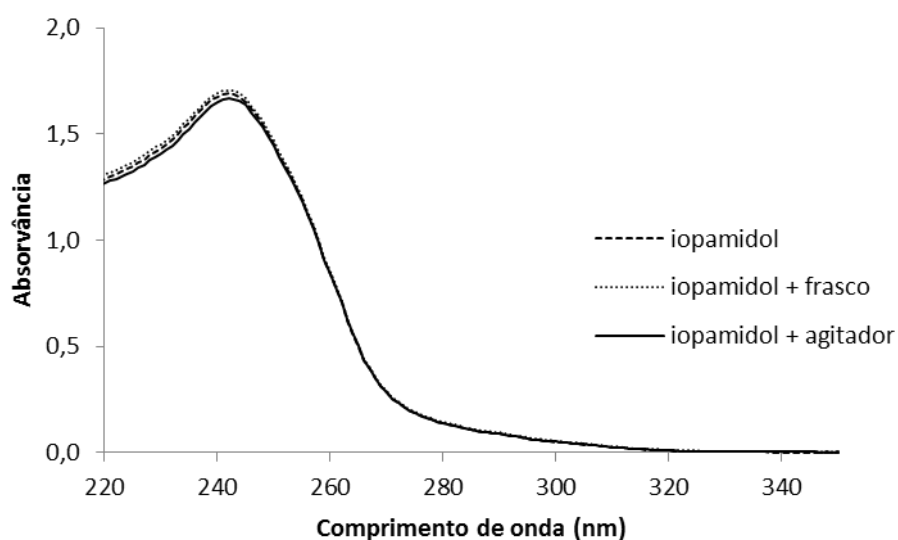
Como todos os ensaios de fase líquida são realizados em frascos de vidro, temos que garantir que o vidro não adsorve nenhum dos contaminantes utilizados, ou seja, que o AAS e o iopamidol não têm afinidade para o vidro.

Os testes foram realizados usando uma solução de 60 ppm de ácido acetilsalicílico e uma solução de 90 ppm de iopamidol. Colocou-se 9 ml de cada uma das soluções num frasco de vidro que se manteve em banho termostaticado a 30°C durante uma noite, posteriormente mediu-se a absorvância da solução por UV-vis.

Pelos resultados reproduzidos nas figuras 20 e 21, pode concluir-se que não existe afinidade do AAS nem do iopamidol para o vidro.



**Figura 20 - Espectros de absorção do ácido acetilsalicílico relativo aos testes do frasco e do agitador. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm**



**Figura 21 - Espectros de absorção do iopamidol relativo aos testes do frasco e do agitador. Medidas realizadas com células de quartzo de 5mm**

#### **2.15.4. Teste do agitador**

Os ensaios de fase líquida são efectuados com agitação, como tal, para garantir que o agitador não adsorve os compostos farmacêuticos em estudo, é necessário verificar a afinidade dos compostos para o agitador.

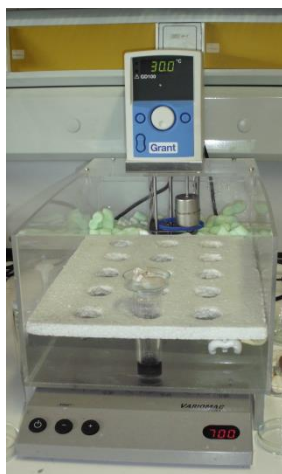
## ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

Os testes consistiram em colocar um agitador em contacto 9 ml de solução a 30°C durante uma noite mantendo uma velocidade de agitação de 700 rpm. A solução obtida foi analisada por UV-vis.

Os resultados que se apresentam nas figuras 20 e 21, demonstram que não existe adsorção dos compostos estudados nos agitadores utilizados (magnetes revestidos de Teflon).

### **2.15.5. Cinéticas de adsorção**

Para a realização dos ensaios cinéticos usaram-se soluções de 120 ppm e uma proporção de 6 mg de carvão activado para 9 ml de solução. As suspensões foram agitadas a 700 rpm numa placa de agitação Variomag Multipoint, tendo-se mantido a temperatura do banho termostatzado a 30°C usando um controlador Eurotherm 2216L (ver figura 22).



**Figura 22 - Banho termostatzado, com placa de agitação Variomag Multipoint e controlador Eurotherm**

Os ensaios consistiram em pesar o carvão activado directamente no frasco de vidro, colocar o agitador e, depois de colocar o frasco no banho, adicionar a solução e iniciar a contagem do tempo. Durante todo o ensaio os frascos mantiveram-se tapados.

O tempo de contacto entre as soluções e o carvão activado variou entre 1 minuto e 96 horas, sendo as suspensões aquosas separadas por um filtro de seringa. A quantidade de contaminante adsorvido foi calculada pela equação 13. De forma a comparar a remoção dos compostos nos diversos carvões activados, calculou-se a eficiência de remoção, pela equação 19:

$$\text{Re}(\%) = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{equação 19}$$

Onde,  $C_0$  e  $C$  são respectivamente as concentrações inicial e no tempo  $t$  (mg/L) e  $\text{Re}$  a eficiência de remoção em percentagem.

### ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

Foram efectuados ensaios em branco que comprovaram que nas condições em que se realizam os ensaios não ocorrem perdas por volatilização.

Antes de ser utilizado, o carvão activado foi seco a 100°C, durante uma noite numa estufa com ventilação. As pesagens foram realizadas numa balança analítica (METTLER AE 240).

#### **2.15.6. Isotérmicas de adsorção em fase líquida**

As isotérmicas de adsorção foram obtidas pesando 6, 9 ou 12 mg de carvão activado num frasco de vidro e variando a concentração das soluções entre 20 ppm e 240 ppm, bem como o volume de solução entre 9 ml e 30 ml.

O procedimento experimental foi idêntico ao descrito para os ensaios cinéticos, tendo-se igualmente trabalhado a 30°C e com agitação de 700 rpm, até se atingir o equilíbrio do processo de adsorção. O tempo de contacto entre o carvão activado e a solução foi obtido a partir dos ensaios cinéticos e correspondeu a 24h.

Tanto nos ensaios cinéticos como de equilíbrio, cada ponto experimental corresponde a pelo menos dois ensaios independentes. Os resultados apresentados correspondem á média dos valores obtidos.



## **Resultados e Discussão**

---

### **2.16. Preparação de carvões activados**

Numa tentativa de reproduzir a preparação de carvões activados obtidos em trabalhos anteriormente desenvolvidos no laboratório onde se efectuou o presente trabalho, e simultaneamente avaliar como podem variar as propriedades das amostras quando se alteram alguns parâmetros de preparação (tais como a quantidade de matéria-prima impregnada, o tipo de impregnação e o operador) foram preparadas alguns carvões activados a partir de drêches e borras de café.

#### **2.16.1. Rendimentos de preparação**

O rendimento é um parâmetro a ter em conta, dada a sua elevada importância aquando da implementação de um processo a nível industrial, pois dá uma ideia da viabilidade do processo. No caso dos carvões activados, o rendimento de preparação varia consoante o tipo de activação a que o material é sujeito constatando-se que, de modo geral, os rendimentos são baixos. Como já foi referido anteriormente, na preparação de carvões activados por activação química, existe uma etapa de lavagem, etapa na qual é experimentalmente muito difícil não se perder uma certa quantidade de material, nomeadamente a correspondente às partículas mais pequenas, cuja sedimentação é mais difícil, e que portanto leva ainda a valores de rendimento menores.

Os rendimentos foram calculados tendo em conta a quantidade de matéria-prima seca que foi usada na impregnação e a quantidade de carvão obtido após lavagem e secagem da amostra. Para uma melhor compreensão, exemplificam-se em seguida os cálculos para o caso da amostra D/1:0,5/800/1-T.

Foram impregnadas 29,63 g de drêches húmidas (corresponde a 8g drêches secas) e obtidos 0,721 g de carvão seco, pelo que o rendimento é:

$$\text{Rendimento(\%)} = \frac{\text{massa de carvão}}{\text{massa de drêche seca}} \times 100 = \frac{0,721}{8} \times 100 = 9,0\%$$

Na tabela 8, estão apresentados os rendimentos para todas as amostras preparadas neste trabalho, bem como das amostras obtidas anteriormente (Díaz, 2012), sendo a designação destas últimas apresentada em negrito para facilitar a leitura. Os dados relativos à preparação das amostras estão apresentados em detalhe no anexo 8.6.

**Tabela 8 - Rendimentos de preparação de carvões activados. A negrito estão representados os resultados carvões preparados anteriormente (Díaz, 2012)**

Amostra	Rendimento (%)
<b>D/1:0,5/800/1-B</b>	<b>4,7</b>
<b>D/1:0,25/700/1-B</b>	<b>5,9</b>
D/1:0,5/800/1-T	9,0
D/1:0,25/800/1-B	5,2
D/1:0,25/800/1-T	4,9*
CFAC/1:0,5/700/1-T	6,9
CFAC/1:1/700/1-T	9,2

\*valor sem significado devido ao facto do tubo cerâmico se ter aberto dentro do forno causando elevada perda de matéria.

Iniciando a análise de resultados pelos valores obtidos para as amostras preparadas a partir de drêches, constata-se que os rendimentos das amostras D/1:0,5/800/1-T e **D/1:0,5/800/1-B**, indicam que quando se activou uma maior quantidade de amostra impregnada (tendo por isso sido usado o tubo cerâmico) o rendimento aumentou. Este facto pode resultar do *scale-up* efectuado (na barquinha foi calcinada uma mistura correspondente a 1g de drêches secas impregnadas enquanto que no tubo se colocou a mistura obtida a partir de 8g de drêches secas) ou da influência do operador na etapa de lavagem do carvão.

Para esclarecer qual o factor dominante seria interessante poder comparar as amostras D/1:0,25/800/1-T e D/1:0,25/800/1-B, o que não pode ser feito devido ao problema experimental que ocorreu durante a preparação da amostra, D/1:0,25/800/1-T (o tubo que continha a amostra abriu-se e perdeu-se uma quantidade desconhecida de material). Parece contudo ser mais lógico considerar que o factor que condiciona o rendimento é fundamentalmente a lavagem, pois nesta etapa há uma perda significativa de material.

Por outro lado, de acordo com os resultados da literatura, o rendimento da preparação de carvões activados diminui como aumento da temperatura (Díaz, 2012). Esta é de facto a evolução observada para as amostras **D/1:0,25/700/1-B** e D/1:0,25/800/1-B, se bem que a diferença entre os valores não seja significativa.

Os resultados referentes às amostras de carvão activado obtidos a partir de borras de café permitem avaliar o efeito da proporção entre material precursor e agente activante. Os valores indicam que, ao contrário do que seria esperado, o aumento da quantidade de  $K_2CO_3$  tem um efeito positivo no rendimento do processo de activação. No caso destas amostras não é possível fazer a comparação com resultados da literatura pois no trabalho desenvolvido por



## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

(Proença, 2011) foram preparadas amostras nas mesmas condições experimentais mas não são apresentados os valores do rendimento do processo. Assim, pode apenas afirmar-se que os valores de rendimento obtidos estão dentro da gama de valores esperados.

### **2.17. Caracterização de carvões activados.**

Os carvões activados preparados foram caracterizados por adsorção de azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e por determinação do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

#### **2.17.1. Caracterização textural – Isotérmicas de azoto**

Para determinar a área específica das amostras,  $A_{\text{BET}}$ , foi utilizada a equação de BET. O volume poroso total,  $V_{\text{total}}$ , foi determinado através da quantidade adsorvida à pressão relativa mais elevada, ( $p/p_0$  mais próximo de 1). O volume de microporos,  $V_{\text{total}}$ , e o volume de ultramicroporos,  $V_{\text{ultra}}$ , foram determinados pelo método de  $\alpha_s$ . O volume de supermicroporos,  $V_{\text{asuper}}$ , obteve-se pela diferença  $V_{\text{total}} - V_{\text{ultra}}$  e o volume de mesoporoso,  $V_{\text{Meso}}$ , pela diferença entre  $V_{\text{total}}$  e  $V_{\text{total}}$ .

De seguida, exemplifica-se o tratamento dos dados de adsorção de azoto para o caso da isotérmica obtida com a amostra CFAC/1:1/700/1-T (figura 23).

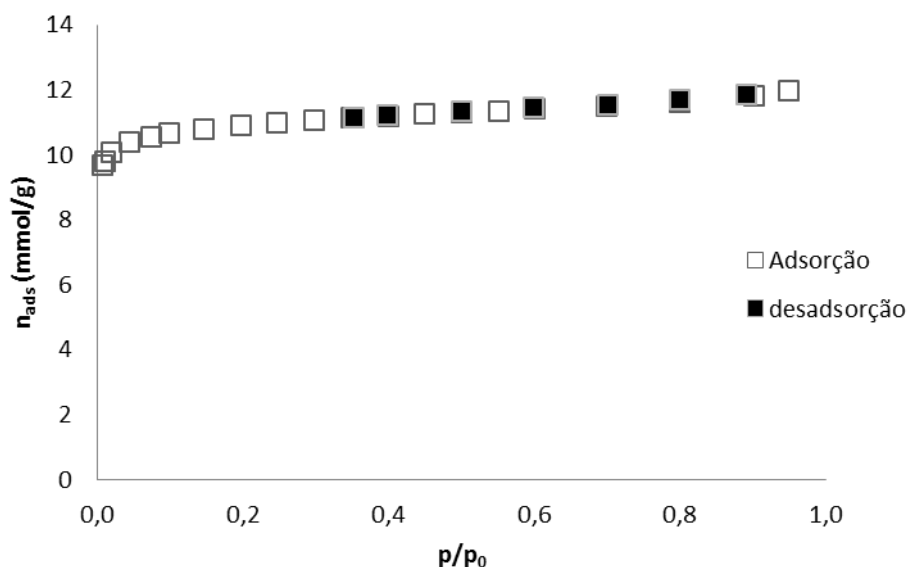
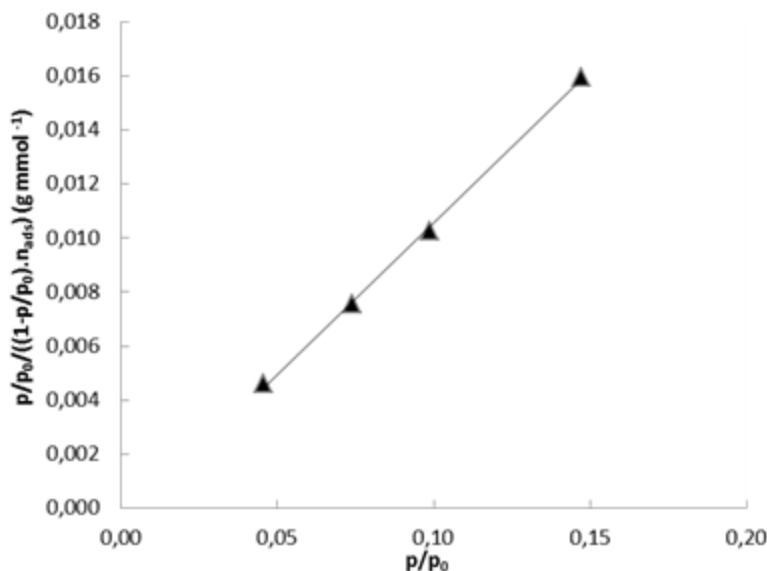


Figura 23- Isotérmica de adsorção-desadsorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^{\circ}\text{C}$  para a amostra CFAC/1:1/700/1-T

### **Área específica - $A_{\text{BET}}$**

Para a determinação da área de BET utilizaram-se resultados experimentais correspondentes à gama de pressões relativas entre 0,05 e 0,15. A representação gráfica da aplicação da equação de BET encontra-se na figura 24.



**Figura 24 - Representação gráfica da aplicação da equação de BET para os dados de adsorção de azoto na amostra CFAC/1:1/700/1-T**

O ajuste da equação de BET (equação 10) aos valores experimentais permite obter uma recta de declive  $m = (c - 1)/(n_m^a \times c)$  e ordenada na origem  $b = 1/(n_m^a \times c)$ . Neste caso obteve-se  $m = 0,1123$  e  $b = -0,0007$ , sendo por isso o valor correspondente à quantidade adsorvida necessária para a formação da monocamada completa  $n_m^a$ :

$$n_m^a = \frac{1}{b+m} = \frac{1}{0,1123-0,0007} = 8,961 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

Sendo então a área aparente:

$$A_{\text{BET}} = 8,961 \times 10^{-3} \times 6,023 \times 10^{23} \times 1,62 \times 1,62 \times 10^{-19} = 874 \text{ m}^2/\text{g}$$

### **Volumes Porosos**

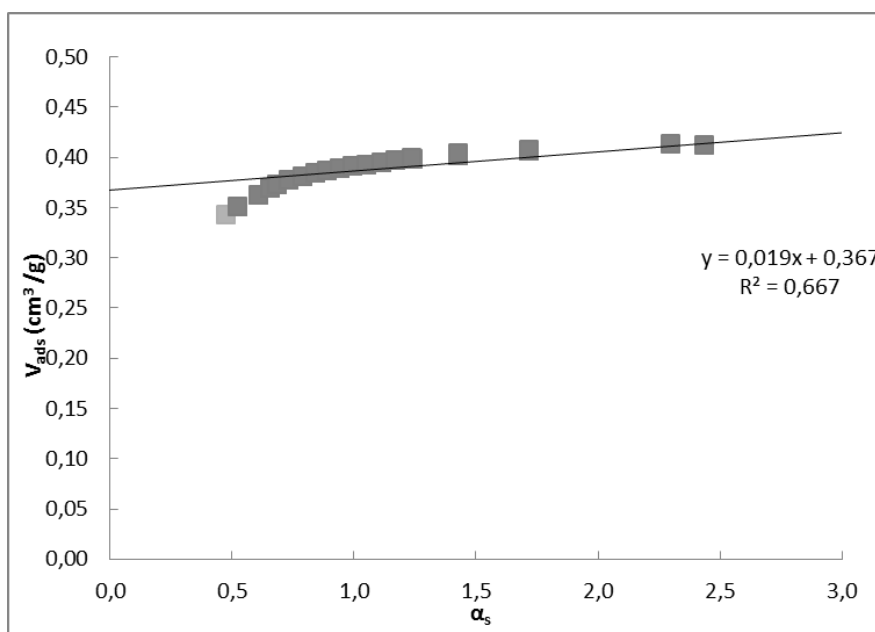
O método  $\alpha_s$ , quando aplicado a dados relativos à adsorção em carvões activados, apresenta de modo geral duas zonas lineares, ambas com ordenada na origem diferente de zero, às quais estão associadas diferentes tipos de volumes microporosos.

Assim, o volume microporoso total corresponde à ordenada na origem da recta definida pelos pontos relativos a valores de  $\alpha_s > 1$ . O volume de ultramicroporos, isto é, o volume

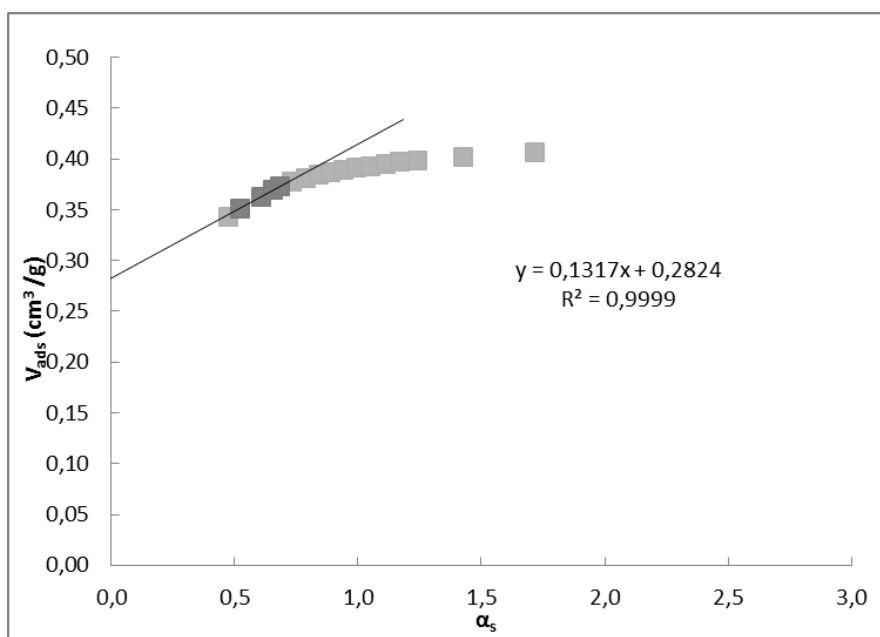
### **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

correspondente aos poros de diâmetro inferior a 0,7 nm, é determinado por extrapolação da região linear cujos valores de pressão relativa são baixos, ou seja, onde  $0,02 < p/p_0 < 0,4$ . O volume de supermicroporos (poros com diâmetro entre 0,7 nm e 2nm) obtém-se subtraindo o volume de ultramicroporos ao volume total de microporos.

Nas figuras 25 e 26 exemplifica-se, para o caso da amostra CFAC/1:1/700/1-T, a determinação do volume ultramicroporoso e do volume microporoso total, respectivamente.



**Figura 25 - Representação gráfica da curva  $\alpha_s$  para a amostra CFAC/1:1/700/1-T. Determinação do volume microporoso total**



**Figura 26 - Representação gráfica da curva  $\alpha_s$  para a amostra CFAC/1:1/700/1-T. Determinação do volume ultramicroporoso total**

## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

Para este caso,  $V_{\alpha total} = 0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $V_{\alpha ultra} = 0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$ , sendo então o volume de supermicroporos calculado da seguinte forma:

$$V_{\alpha super} = V_{\alpha Total} - V_{\alpha ultra} = 0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$$

O volume poroso total foi determinado admitindo que a adsorção na superfície externa é desprezável em comparação com a adsorção que ocorre no interior dos poros. Assim, de acordo com a regra de Gurvitsch, estimou-se o  $V_{total}$  pela quantidade adsorvida para o maior valor de  $p/p_0$ , que no caso corresponde a cerca de 0,95. Para a amostra CFAC/1:1/700/1-T, o  $V_{total} = 0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Com base nos valores obtidos pode fazer-se o cálculo do volume mesoporoso o qual é dado por

$$V_{Meso} = V_{total} - V_{\alpha total}$$

Sendo então que o  $V_{Meso}$  da amostra CFAC/1:1/700/1-T de  $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

### **2.18. Amostras preparadas a partir de drêches**

Um dos factores que determina a potencialidade de um material como precursor para a preparação de carvões activados é o baixo custo, sendo igualmente, essencial demonstrar a reprodutibilidade do processo de activação. Assim, tal como se referiu anteriormente, prepararam-se algumas amostras de carvão a partir de dois precursores já anteriormente ensaiados no laboratório onde se realizou o estudo apresentado nesta tese de forma a obter uma primeira avaliação da reprodutibilidade do processo de preparação seguido.

Entre os vários factores que influenciam a reprodutibilidade do processo de preparação de carvões, o *scale-up* será um dos mais importantes. O facto de a activação ser feita em barquinha ou num tubo com extremidades que deixam passar o fluxo de azoto poderá eventualmente ser também um factor determinante para as características do material.

Pela análise das isotérmicas de azoto que se apresentam na figura 23 e no anexo 8.7 pode concluir-se que as curvas obtidas podem ser todas classificadas como isotérmicas do tipo I, que indicam a natureza essencialmente microporosa dos materiais. A análise da zona correspondente a pressões relativas baixas permite verificar que os carvões preparados a partir das drêches são sólidos com uma distribuição de tamanho de microporos mais alargada do que no caso dos materiais obtidos a partir de borras de café. Esta conclusão deve-se ao facto da curvatura inicial das isotérmicas obtidas com os carvões obtidos a partir das drêches apresentarem uma forma mais arredondada. No caso dos carvões preparados a partir de borras de café a distribuição de microporos será mais estreita, dado que a forma da isotérmica indica que o processo de preenchimento destes está completo a pressões relativas muito

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

baixas, mantendo-se em seguida a quantidade de gás adsorvido aproximadamente constante até pressões relativamente elevadas. Em praticamente todas as amostras nota-se um desvio das curvas na gama de pressões relativas perto da unidade, o que traduz a presença de alguma mesoporosidade ou área externa. Nenhuma das curvas mostra a presença do fenómeno de histerese.

Na tabela 9 apresentam-se os resultados da análise das isotérmicas dos carvões activados a partir de drêches (amostras preparadas neste estudo e no trabalho desenvolvido por Maria del Mar (Diaz, 2012)), de acordo com o procedimento anteriormente descrito.

**Tabela 9 - Características dos carvões activados preparados a partir das drêches. As amostras a negrito foram retiradas da literatura (Diaz, 2012)**

Amostra	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Método $\alpha_s$			Quantidade impregnada (g)
				$V_{\alpha \text{ total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ ultra}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ super}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	
<b>D/1:0,5/800/1-B</b>	<b>1903</b>	<b>0,94</b>	<b>0,11</b>	<b>0,83</b>	<b>0,10</b>	<b>0,73</b>	<b>1</b>
<b>D/1:0,25/700/1-B</b>	<b>873</b>	<b>0,42</b>	<b>0,05</b>	<b>0,37</b>	<b>0,24</b>	<b>0,13</b>	<b>1</b>
D/1:0,5/800/1-T	1134	0,56	0,07	0,49	0,26	0,22	8
D/1:0,25/800/1-T	955	0,48	0,06	0,42	0,32	0,10	8
D/1:0,25/800/1-B	955	0,56	0,10	0,46	0,34	0,12	1

A análise destes resultados permite verificar que de facto as amostras são sólidos fundamentalmente microporosos dado que o volume de mesoporos atinge, no caso mais favorável, apenas  $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ , enquanto que o volume microporoso é, no caso menos favorável  $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ . No que se refere à microporosidade observa-se que, regra geral, a activação química das drêches com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  leva ao desenvolvimento de uma estrutura microporosa onde o volume poroso deve-se essencialmente à presença de poros de menores dimensões.

Os resultados das amostras D/1:0,5/800/1-T e **D/1:0,5/800/1-B**, mostram que o carvão preparado usando uma maior quantidade de amostra apresenta valores de  $A_{\text{BET}}$  e volumes porosos significativamente menores que os do carvão obtido a partir de apenas 1 grama de drêches. Por outro lado, verifica-se que o desenvolvimento da microporosidade foi bastante diferente nos dois casos, dado que a percentagem de microporos mais largos na amostra **D/1:0,5/800/1-B** corresponde a cerca de 90% do volume microporoso total, enquanto que no caso da amostra D/1:0,5/800/1-T a percentagem é apenas de 45%. Estes resultados indicam que o *scale-up* tem um efeito bastante importante nas características texturais das amostras. Os resultados obtidos podem ser consequência de uma pior homogeneização durante a etapa de impregnação, pois ao impregnar uma maior quantidade de drêches em cada *batch* torna-se mais difícil manter o mesmo nível de agitação. É importante referir a influência da lavagem, já

## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

que a quantidade de amostra perdida nesta etapa corresponde fundamentalmente a partículas de menores dimensões, consequentemente, as que iriam apresentar maior  $A_{BET}$ .

A comparação dos resultados das amostras D/1:0,25/800/1 preparadas ambas neste estudo usando barquinha e tubo cerâmico permite constatar que ambas têm a mesma  $A_{BET}$  e características de microporosidade semelhantes, com  $V_{\alpha \text{ ultra}} \gg V_{\alpha \text{ super}}$ . Este resultado parece indicar que o factor determinante para se obter reprodutibilidade no processo de preparação não será tanto o *scale-up* mas sim a etapa de lavagem que terá que ser realizada nas mesmas condições, o que se consegue mais facilmente se o operador for o mesmo.

Pelos resultados das amostras D/1:0,25/800/1-T e **D/1:0,25/700/1-B** é possível avaliar o efeito da temperatura de activação, apesar das amostras terem sido obtidas em condições operacionais diferentes. Os valores permitem verificar que o aumento de temperatura tem um efeito positivo no desenvolvimento da porosidade, levando à obtenção de amostras com maior  $A_{BET}$  e maiores volumes porosos. No que se refere à microporosidade observa-se que o aumento da temperatura reflecte-se apenas no desenvolvimento do volume ultramicroporoso.

- **Amostras preparadas a partir de borras de café**

No caso dos carvões activados preparados a partir de borras de café, além dos factores experimentais já referidos, há ainda que considerar a origem da matéria-prima e o tipo de impregnação realizada. A origem da matéria-prima utilizada e o tipo de impregnação estão apresentadas na tabela 10.

**Tabela 10 - Dados relativos à matéria-prima da preparação dos carvões activados e tipo de impregnação utilizada neste trabalho no trabalho desenvolvido por M. Proença (a negrito) (Proença, 2011)**

Amostra	Local de origem das borras de café	Quantidade de matéria-prima impregnada (g)	Tipo de impregnação
<b>CFAC/1:1/700/1-B</b>	<b>Bar da UNL</b>	<b>1</b>	<b>Física</b>
<b>CFAC/1:0,5/700/1-B</b>	<b>Bar da UNL</b>	<b>1</b>	<b>Física</b>
CFAC/1:1/700/1-T	Restaurante “A toca”	8	Solução
CFAC/1:0,5/700/1-T	Restaurante “A toca”	8	Solução

Os parâmetros texturais dos carvões activados preparados a partir de borras de café estão apresentados na tabela 11 e permitem verificar que as amostras preparadas no decorrer deste trabalho, têm menor área BET e menor volume microporoso que os carvões preparados anteriormente. É de salientar que nos carvões activados em barquinha, verifica-se a predominância dos microporos mais largos ( $V_{\alpha \text{ super}}$  de **CFAC/1:1/700/1** e **CFAC/1:0,5/700/1** correspondem a, respectivamente, 72% e 75% do volume microporoso total) enquanto que para carvões reproduzidos usando o tubo cerâmico, o volume de microporos predominante é o

## “Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”

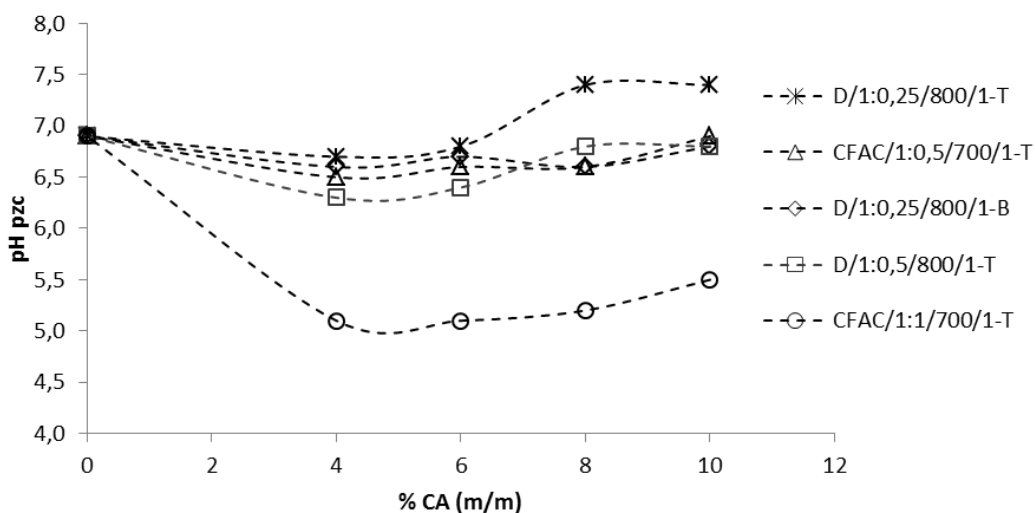
correspondente aos ultramicroporos (81% e 78% do volume microporoso total, respectivamente para, CFAC/1:1/700/1 e CFAC/1:0,5/700/1).

**Tabela 11 - Características dos carvões activados preparados a partir das borras de café. As amostras a negrito foram retiradas da literatura (Proença, 2011)**

Carvão	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Método $\alpha_s$ $V_{\alpha \text{ ultra}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ super}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>CFAC/1:1/700/1-B</b>	<b>1404</b>	<b>0,61</b>	<b>0,04</b>	<b>0,57</b>	<b>0,16</b>	<b>0,41</b>
<b>CFAC/1:0,5/700/1-B</b>	<b>1494</b>	<b>0,64</b>	<b>0,03</b>	<b>0,61</b>	<b>0,15</b>	<b>0,46</b>
CFAC/1:1/700/1-T	874	0,42	0,05	0,37	0,28	0,09
CFAC/1:0,5/700/1-T	955	0,46	0,06	0,40	0,31	0,09

### 2.18.1. Caracterização química - $\text{pH}_{\text{PZC}}$

A determinação do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , foi realizada de forma a verificar se a química superficial dos carvões activados é a mesma para os carvões preparados anteriormente no laboratório e obtidos no presente estudo. Os resultados obtidos estão representados na figura 27.



**Figura 27 – Curva de pH em função da fracção mássica de carvão. O valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  corresponde ao patamar de pH para cada amostra**

Os resultados obtidos mostram que, com excepção da amostra CFAC/1:1/700/1-T, todas os carvões produzidos neste trabalho têm  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  próximo de 7. O carvão CFAC/1:1/700/1-T tem uma química superficial ácida.

### ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

Os resultados das amostras obtidas a partir das drêches não reproduziram os valores anteriormente obtidos por (Diaz, 2012) que verificou que os carvões activados a partir deste desperdício com  $K_2CO_3$  e KOH apresentam valores de  $pH_{PZC}$  inferiores a 7, em alguns casos até bastante inferiores.



## **2.19. Adsorção de compostos farmacêuticos em carvões activados comerciais**

### **2.19.1. Adsorção de ácido acetilsalicílico**

Os carvões utilizados nos ensaios de adsorção de ácido acetilsalicílico foram as amostras CP e VP, cujas características texturais e valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  apresentam na tabela 12.

**Tabela 12 - Características dos carvões activados CP e VP (Mestre, 2009)**

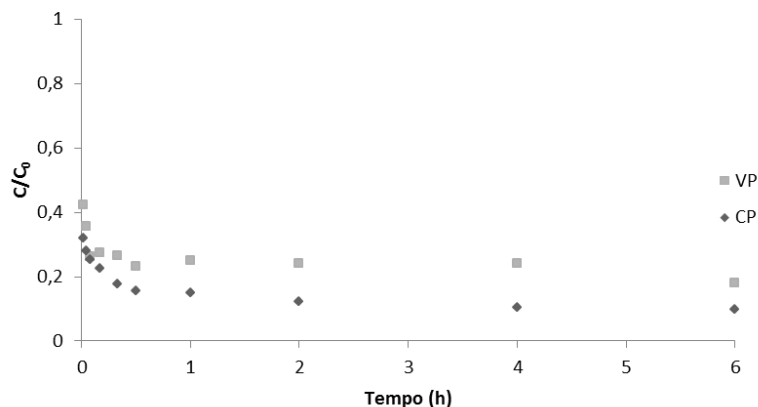
Carvão	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Método $\alpha_s$			$\text{pH}_{\text{pzc}}$
				$V_{\alpha \text{ total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ ultra}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ super}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	
CP	907	0,43	0,03	0,40	0,16	0,24	10,3
VP	758	0,43	0,13	0,30	0,15	0,15	9,8

- **Cinéticas de adsorção**

Os resultados do estudo cinético do processo de adsorção de ácido acetilsalicílico nos carvões CP e VP estão representados na figura 28 (valores apresentados no anexo 8.8). Os resultados obtidos até 6 horas de tempo de contacto mostram que este intervalo de tempo é largamente suficiente para que se atinja o equilíbrio, o que foi corroborado pelos valores dos ensaios que se prolongaram até 48h.

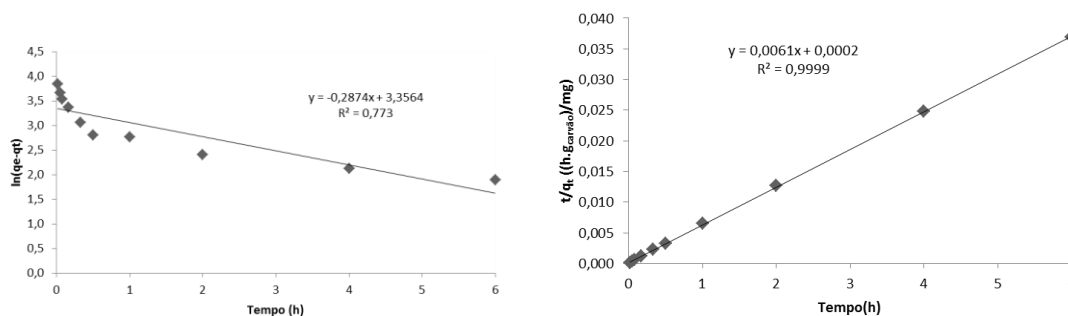
Os perfis cinéticos demonstram que o processo de adsorção ocorre com velocidades diferentes em ambos os sólidos, verificando-se que para o carvão CP o equilíbrio se atinge ao fim de 1 hora de tempo de contacto, enquanto que para o carvão VP o equilíbrio parece ser atingido ao fim de 10 minutos. No que se refere à eficiência de remoção observa-se que o carvão CP apresenta um desempenho ligeiramente melhor, se bem que em qualquer dos casos se tenha atingido percentagens de remoção elevadas.

## “Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”



**Figura 28 – Cinética de adsorção do ácido acetilsalicílico nos carvões indicados. Condições: T=30°C, 700 rpm, [6mgcarvão,9ml de solução], [AAS] = 120ppm. Absorvância medida em células de quartzo de 5mm**

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem, já mencionadas e descritas anteriormente. A título de exemplo, apresentam-se na figura 29 os gráficos referentes a aplicação das equações cinéticas linearizadas aos dados de adsorção do ácido acetilsalicílico no carvão CP. Foram considerados apenas os valores obtidos até às 6 horas.



**Figura 29 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem (esquerda) e pseudo-segunda ordem (direita) às cinéticas de adsorção do ácido acetilsalicílico no carvão CP**

A análise dos gráficos permite demonstrar que o modelo que melhor se ajusta a estes valores experimentais é o que corresponde a uma cinética de pseudo-segunda ordem. A partir dos resultados da linearização calcularam-se os parâmetros cinéticos que se apresentam na tabela 13.

**Tabela 13 - Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem para a adsorção de ácido acetilsalicílico nos carvões activados estudados.  $K_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem,  $h$  é a velocidade de adsorção inicial,  $t_{1/2}$  é o tempo de meia vida,  $q_{e,cal}$  é a quantidade de ácido acetilsalicílico adsorvido calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e  $Re$  a eficiência de remoção**

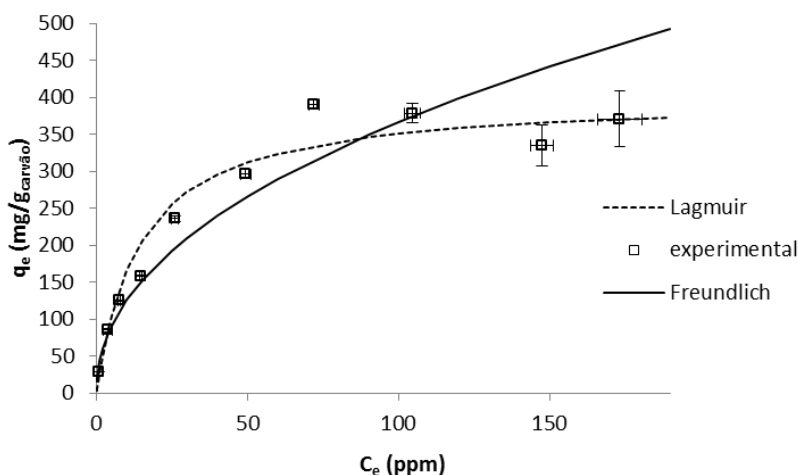
Amostra	$q_{e,cal}$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$K_2$ (g <sub>carvão</sub> /(mg h))	$t_{1/2}$ (h)	$h$ (mg/(g h))	$Re$ (%)
CP	163,9	0,186	0,033	5000	90,5
VP	135,1	5,476	0,001	100000	80,0

Analisando os parâmetros cinéticos obtidos para o carvão VP observa-se que a velocidade inicial é muito superior à do carvão CP, sendo o tempo de meia-vida muito menor. Este facto deve-se a este material ter um volume de mesoporos quatro vezes superior ao do carvão CP, onde este tipo de porosidade é pouco significativo.

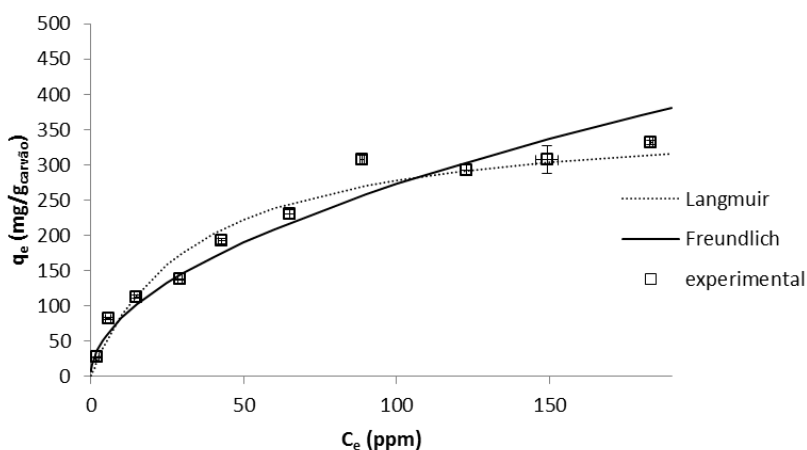
No que se refere à eficiência de remoção de ácido acetilsalicílico os carvões ordenam-se da seguinte forma: CP > VP, estando esta sequência de acordo com o volume microporoso, nomeadamente o volume relativo aos supermicroporos (ver tabela 12). Este resultado está de acordo com o que se encontra descrito na literatura relativamente à adsorção de compostos farmacêuticos em carvões activados. De modo geral a quantidade de composto adsorvido é directamente proporcional ao volume de microporos mais largos ( $V_{\alpha super}$ ). (Mestre, et al., 2009).

- **Isotérmicas de adsorção**

Para o estudo das isotérmicas de adsorção considerou-se como tempo de equilíbrio 24 horas correspondendo cada ponto experimental à média de dois ensaios independentes. Os resultados experimentais encontram-se nas figuras 30 e 31 (valores no anexo 8.9), e permitem verificar que as isotérmicas apresentam uma configuração do tipo L, de acordo com a classificação de Giles (Terzyk, 2008). Pela simples visualização das isotérmicas pode desde logo concluir-se que o carvão CP é o que tem maior capacidade de adsorção para o ácido acetilsalicílico.



**Figura 30 - Isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão CP apresentando-se as barras de erro relativa à média dos pontos experimentais. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich**



**Figura 31 - Isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão VP apresentando-se as barras de erro relativa à média dos pontos experimentais. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich**

Os resultados experimentais das isotérmicas de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, estando os resultados obtidos apresentados nas figuras 30 e 31. Na tabela 15 apresentam-se os parâmetros obtidos pela aplicação da forma linearizada dos dois modelos.

De acordo com os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), parece poder concluir-se que o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos. No entanto, comparando com os resultados publicados na literatura (Mestre, 2009) os valores de  $R^2$  são neste caso pouco conclusivos, pois são ligeiramente superiores aos obtidos para o ajuste da equação de Freundlich. Deste modo, a análise foi complementada efectuando o teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) (ver anexo 8.1). Os resultados deste teste (tabela 14) demonstram que para o carvão CP obtém-se um melhor ajuste ao modelo de Langmuir. Contudo, para o carvão VP os

## “Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”

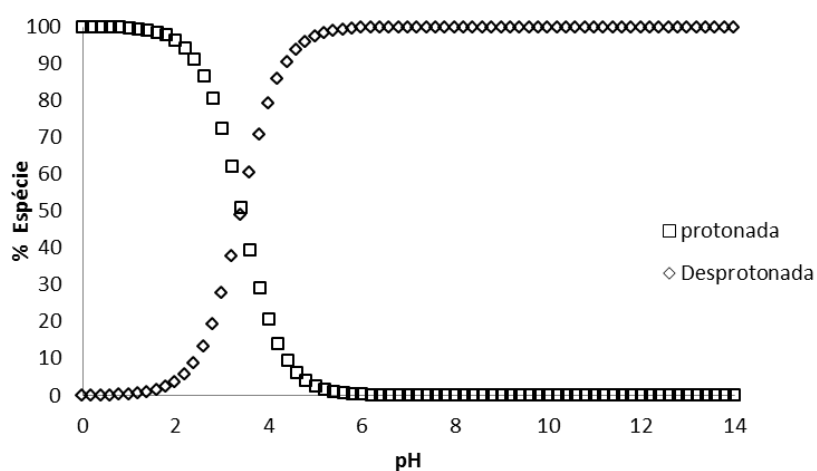
resultados são inconclusivos dado que os valores de  $\chi^2$  são praticamente iguais para os dois modelos. Assim, atendendo ao valor de  $R^2$ , para a comparação das propriedades dos carvões, usaremos o modelo de Langmuir.

**Tabela 14 - Parâmetros das isotérmicas de ácido acetilsalicílico para as duas amostras de carvão activado. Coeficientes de correlação das linearizações ( $R^2$ ) e análise não linear do qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Os valores a negrito dão-nos o melhor ajuste**

Amostra	Equação de Langmuir				Equação de Freundlich			
	$q_m$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$K_L$ (dm <sup>3</sup> /mg)	$R^2$	$\chi^2$	$n_f$	$K_f$ (dm <sup>3</sup> /mg)	$R^2$	$\chi^2$
CP	400,0	0,071	<b>0,985</b>	<b>31,51</b>	2,157	43,3	0,948	82,00
VP	370,4	0,030	<b>0,971</b>	<b>30,77</b>	1,922	24,8	0,949	<b>30,58</b>

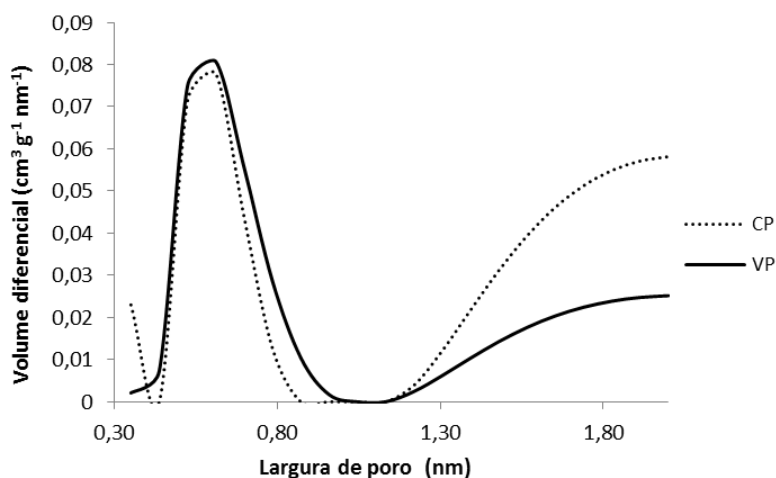
De acordo como modelo de Langmuir, pode observar-se que a capacidade da monocamada é ligeiramente superior para o carvão CP. Este comportamento é idêntico ao observado na determinação da percentagem de remoção (ensaio cinéticos) e deve-se ao facto do carvão CP possuir um maior volume de supermicroporos, aumentando a capacidade de adsorção.

Os valores de  $K_L$  sugerem uma maior afinidade do AAS para o carvão CP, apesar do valor obtido para o carvão VP ser da mesma ordem de grandeza. A diferença observada poderia resultar de diferentes tipos de interações entre adsorvente-adsorvato. No entanto, tendo em conta que os ensaios foram realizados ao pH de dissolução do AAS (pH =3,06), pode concluir-se que a molécula estará maioritariamente na sua forma protonada (ver figura 32). Por outro lado, considerando o  $pH_{PZC}$  dos carvões conclui-se que em ambos os casos se terá uma carga superficial positiva. Assim, em qualquer um dos sistemas estarão favorecidas interações dispersivas ( $\pi$ - $\pi$ ).



**Figura 32 - Diagrama de especiação do ácido acetilsalicílico**

Outro factor que poderia justificar os resultados obtidos seria a distribuição do tamanho de microporos das duas amostras, uma vez que quanto mais estreitos forem os microporos onde ocorre a adsorção, maior será o potencial do processo de adsorção (Bandosz e Ania, 2006). Seria pois de esperar que a interacção adsorvente-adsorvato fosse mais fraca no carvão com microporos mais largos. Contudo, de acordo com a figura 33, verifica-se que a distribuição de tamanhos de poros dos dois carvões é relativamente semelhante. Este tipo de resultados já foi referido num trabalho anterior, (Mestre, 2009), tendo-se sugerido que a justificação poderia estar relacionada com a forma dos poros. Não será no entanto de excluir o facto dos grupos superficiais dos dois carvões poderem ser diferentes, apesar de uma grande semelhança dos valores de  $pH_{PZC}$ .



**Figura 33 – Distribuição de microporos dos carvões CP e VP, obtida a partir dos dados de adsorção de  $CO_2$  (Nabiço, 2013)**

### **2.19.2. Adsorção de iopamidol**

- **Cinéticas de adsorção**

Neste estudo foram ensaiados os carvões activados comerciais, CP e VP, tal qual foram fornecidos e após um tratamento de oxidação com  $HNO_3$  (amostras CPox e VPox). O uso das amostras acidificadas teve como objectivo avaliar a influência da química superficial no processo de adsorção do iopamidol.

Na tabela 15 estão representadas as características dos carvões CPox e VPox. Os resultados referentes aos carvões CP e VP foram anteriormente representados na tabela 12.

**Tabela 15 - Caracterização dos carvões activados CPox e VPox**

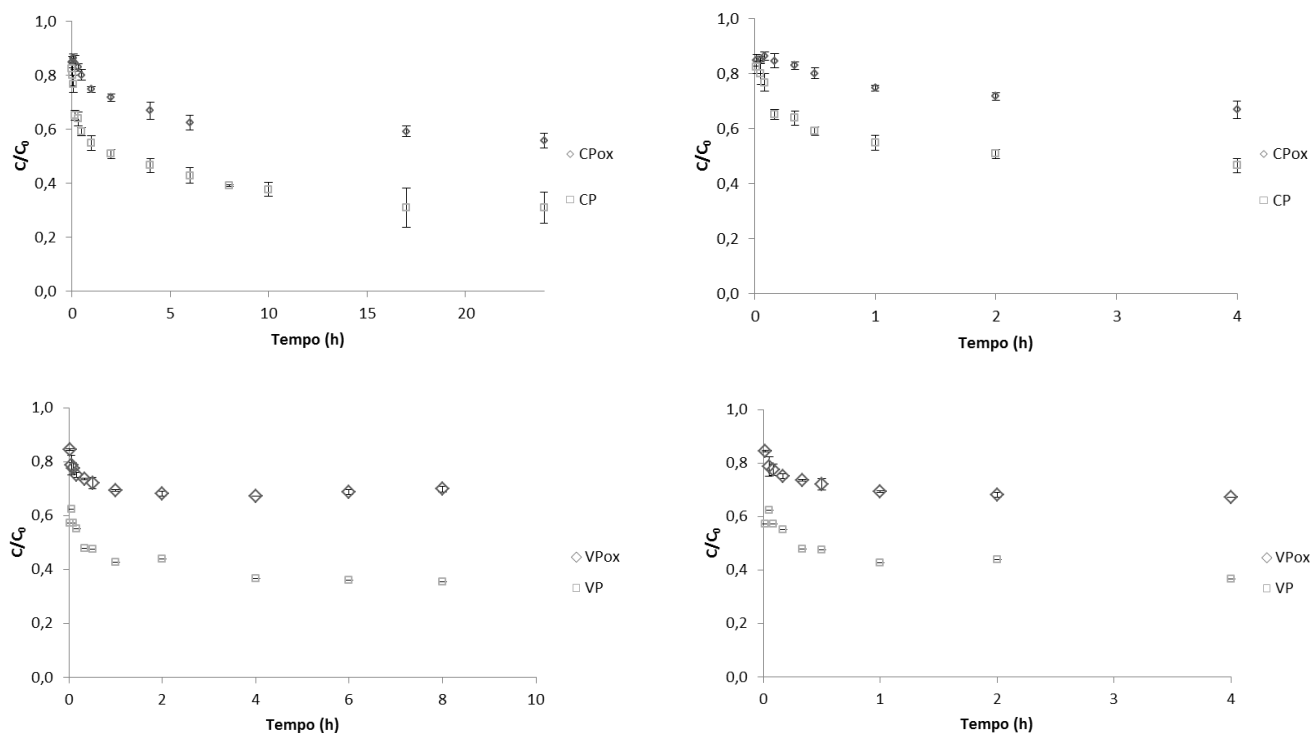
Carvão	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Método $\alpha$ $V_{\alpha \text{ ultra}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\alpha \text{ super}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
CPox	811	0,40	0,05	0,35	0,20	0,15	3,1
VPox	604	0,34	0,10	0,24	0,16	0,08	2,3

A oxidação dos carvões comerciais permitiu alterar a química superficial dos carvões, que tal como era desejado adquiriu características ácidas. A acidificação, reflectiu-se também nas características texturais dos materiais, se bem que de forma menos acentuada do que o que se observou na química superficial. Com efeito, observou-se um decréscimo nos valores de  $A_{\text{BET}}$  (valores entre 100 e 150  $\text{m}^2/\text{g}$  menores que os iniciais) e de volume poroso. O decréscimo que se observa no volume poroso deve-se fundamentalmente à diminuição do volume associado aos microporos mais largos ( $V_{\alpha \text{ super}}$ ). Esta evolução está de acordo com os resultados mais correntemente encontrados na literatura referentes à evolução da textura na sequência de tratamentos oxidativos e atribuídos à destruição das paredes dos poros e/ou ao estreitamento das aberturas dos poros devido à fixação de grupos superficiais oxigenados (Ania, et al., 2011, Ruiz, et al., 2010, Carzola-Amorós, et al., 1998)

Os perfis cinéticos do processo de adsorção de iopamidol nos carvões CP e VP tal qual e oxidados estão representados na figura 34 (valores apresentados no anexo 8.10). Os resultados são apresentados até valores de tempo de contacto bastante diferentes (24 horas para o carvão CP e 10 horas para o VP) o que mostra desde logo o diferente comportamento das amostras face à adsorção deste composto. Ao prolongar os ensaios até às 48h não se observou, em qualquer um dos casos, um aumento da quantidade de iopamidol adsorvido.

Os perfis cinéticos demonstram que o processo de adsorção ocorre com velocidades diferentes em ambos os sólidos, verificando-se que o equilíbrio se atinge ao fim de 17 horas de contacto para o carvão CP e 4 horas de tempo de contacto para o VP. Os perfis das amostras oxidadas revelam o mesmo padrão, notando-se em qualquer um dos casos que a quantidade de iopamidol removida é menor do que nos respectivos carvões iniciais.

## “Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”



**Figura 34 - Resultados cinéticos da adsorção de iopamidol em carvão activado CP e CPox (em cima à esquerda), ampliação da curva (em cima à direita) e VP e VPox (em baixo à esquerda), ampliação da curva (em baixo à direita). Condições:  $T=30^{\circ}\text{C}$ , 700 rpm,  $[6\text{mg}_{\text{carvão}}, 9\text{ml de solução}]$ ,  $[\text{iopamidol}]=120\text{ppm}$ . Absorvância medida em células de quartzo de 5mm**

Os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, constatando-se em qualquer caso um melhor ajuste à equação de pseudo-segunda ordem. No caso das amostras CP e CPox consideram-se os valores até às 24 horas e no caso das amostras VP e VPox os valores até às 6 horas. Os parâmetros obtidos são apresentados na tabela 16.

**Tabela 16 - Parâmetros cinéticos relativos às cinéticas de pseudo-segunda ordem para a adsorção de iopamidol nos carvões activados estudados.  $K_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem,  $h$  é a velocidade de adsorção inicial,  $t_{1/2}$  é o tempo**

	$q_e(\text{mg/g}_{\text{carvão}})$	$K_2(\text{g}_{\text{carvão}}/(\text{mg h}))$	$t_{1/2}(\text{h})$	$h(\text{mg}/(\text{g h}))$	Re (%)
CP	126,6	0,012	0,646	238	69,1
VP	116,3	0,092	0,093	1250	64,4
CPox	73,0	0,046	0,300	244	44,3
VPox	58,8	0,482	0,035	1667	31,3

Tal como seria previsível, dado o maior volume de mesoporos do carvão VP, este apresenta uma velocidade inicial para o processo de adsorção do iopamidol uma ordem de grandeza superior à do carvão CP. No que se refere à velocidade inicial no caso das amostras oxidadas



### “Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”

os valores obtidos parecem indicar que em consequência das modificações introduzidas se observam efeitos distintos. Com efeito, enquanto que os valores de  $h$  das amostras CP e CPox são praticamente iguais, no caso das amostras VP e VPox o valor correspondente à amostra oxidada é superior. Este resultado parece contradizer a configuração dos perfis cinéticos das amostras VP e VPox, que são curvas praticamente paralelas. Convém no entanto lembrar que a velocidade inicial,  $h$ , é calculada pela multiplicação de  $k_2$  por  $q_e^2$ , assim a comparação dos valores de  $h$  obtidos em sistemas com valores de  $q_e$  muito distintos, e consequentemente eficiências de remoção muito diferentes deve ser analisada com cuidado. Nesses casos o parâmetro  $h$  reflecte não só a velocidade inicial, mas também a quantidade de soluto adsorvido, o que faz com que o valor possa parecer estar em desacordo com a configuração observada na parte inicial da curva cinética.

Relativamente à eficiência de remoção verifica-se que as amostras oxidadas são menos eficientes na remoção do iopamidol. Como se pode observar no gráfico reproduzido na figura 35, à semelhança do que acontece para a adsorção de outros compostos orgânico, também nesse caso parece haver um relação directa entre o volume dos microporos mais largos e a eficiência de remoção. Contudo, uma análise mais detalhada deste gráfico permite verificar que o carvão CPox apesar de ter um valor de  $V_{\alpha\text{super}}$  idêntico ao do carvão VP tem uma eficiência de remoção 15 pontos percentuais inferior. Este resultado explica-se considerando a adsorção competitiva da água, que não pode ser ignorada no caso de carvões com superfícies ácidas, logo com características hidrofílicas. A adsorção de moléculas de água nos centros superficiais localizados na entrada dos poros diminui significativamente a acessibilidade do iopamidol aos centros activos de adsorção.

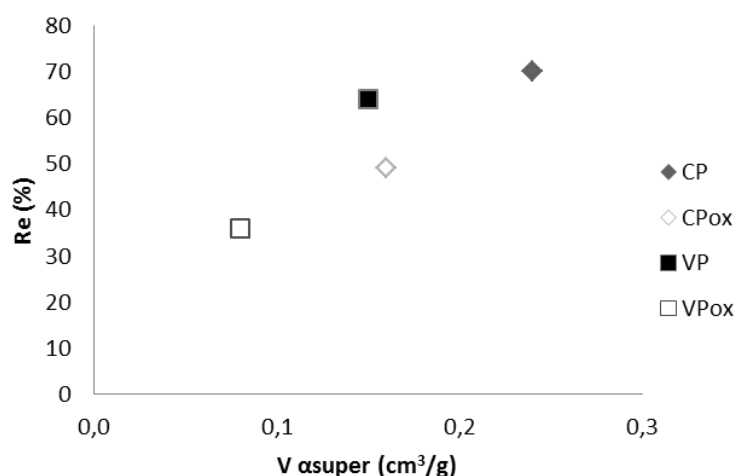


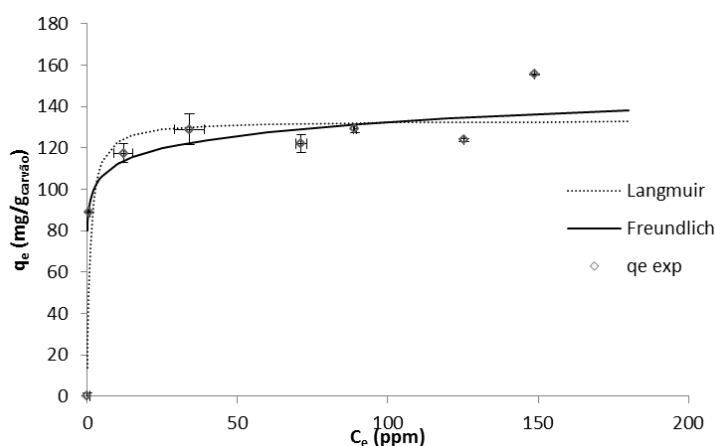
Figura 35 - Eficiência de remoção do iopamidol em carvões CP e VP acidificados e não acidificados em função do volume desupermicroporos

Para além dos factores anteriormente referidos, a adsorção de iopamidol nos carvões pode ainda ser influenciada pela carga superficial dos sólidos. Tendo os ensaios decorrido ao pH de dissolução do iopamidol (pH~ 5) os carvões não oxidados têm carga superficial positiva,

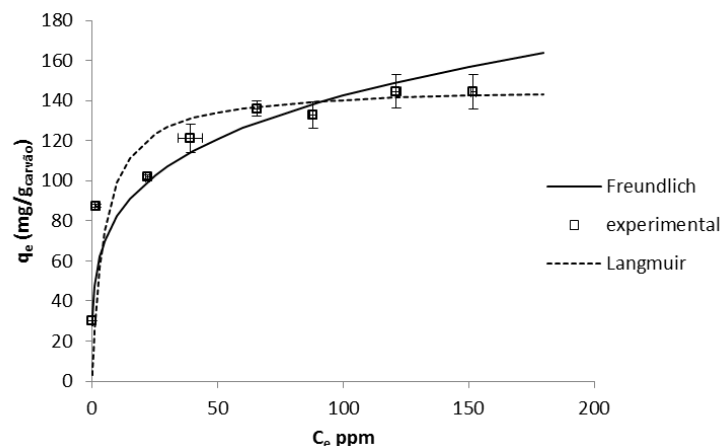
enquanto que os materiais oxidados têm carga superficial negativa. Contudo, é difícil fazer uma análise da forma como o iopamidol irá interagir com cargas superficiais tão diferentes, dado que não foi possível obter a especificação deste composto.

- **Isotérmicas de adsorção**

Para o estudo das isotérmicas de adsorção considerou-se como tempo de equilíbrio 24 horas, correspondendo cada ponto experimental à média de dois ou três ensaios independentes. Atendendo aos resultados dos estudos cinéticos foram obtidas isotérmicas apenas para os carvões não oxidados. Os resultados experimentais encontram-se nas figuras 36 e 37 (valores no anexo 8.9), e permitem verificar que qualquer uma das isotérmicas obtidas apresenta uma configuração do tipo L, de acordo com a classificação de Giles (Terzyk, 2008). Pela posição do patamar pode concluir-se que apesar das características texturais diferentes os materiais têm uma capacidade de adsorção para o iopamidol muito semelhante. Por outro, à semelhança do que se verificou no caso da adsorção de AAS, nota-se que o iopamidol tem maior afinidade para o carvão CP do que para o VP.



**Figura 36 - Isotérmica de adsorção de iopamidol no carvão CP. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich**



**Figura 37 - Isotérmica de adsorção de iopamidol no carvão VP. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich**

Os resultados experimentais das isotérmicas de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, estando os resultados obtidos apresentados nas figuras 36 e 37, bem como na tabela 17 onde estão igualmente apresentados os parâmetros obtidos pela aplicação da forma linearizada destes modelos. Pela análise dos valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), parece poder concluir-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Langmuir. No entanto quando se confrontam as isotérmicas teóricas obtidas pelos ajustes com os valores experimentais, não se torna claro qual dos modelos reproduz mais favoravelmente a globalidade dos resultados. Deste modo, complementou-se a análise destes resultados com o teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) (ver anexo 8.1). Os resultados deste teste (tabela 18) demonstram que para ambos os carvões o melhor ajuste é o que se obtém pelo modelo de Freundlich. No entanto, à semelhança que se considerou no caso do AAS, para a comparação dos resultados vai considerar-se os resultados do ajuste pelo modelo de Langmuir.

**Tabela 17 - Parâmetros da isotérmica de ácido acetilsalicílico para as duas amostras de carvão activado. Coeficientes de correlação das linearizações ( $R^2$ ) e análise não linear do qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Os valores a negrito dão-nos o melhor ajuste**

Amostra	Equação de Langmuir				Equação de Freundlich			
	$q_m$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$K_L$ (dm <sup>3</sup> /mg)	$R^2$	$\chi^2$	$n_f$	$K_f$ (dm <sup>3</sup> /mg)	$R^2$	$\chi^2$
CP	137,0	0,372	<b>0,997</b>	34,53	94,841	13,8	0,942	<b>4,56</b>
VP	149,3	0,144	<b>0,996</b>	68,08	4,208	24,8	0,760	<b>23,30</b>

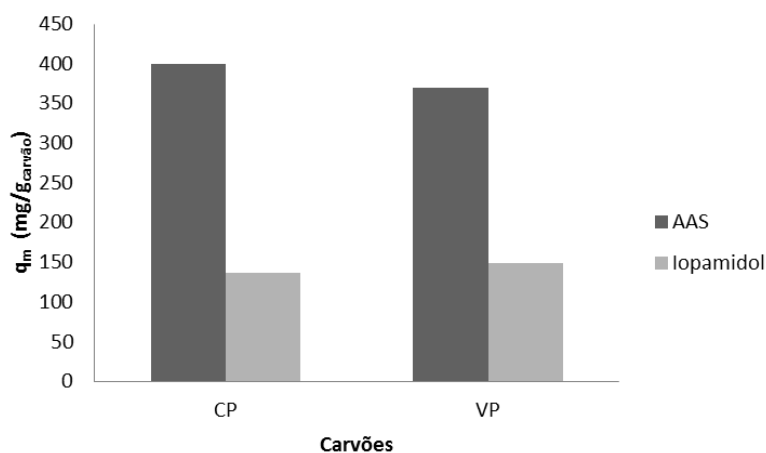
Os valores obtidos mostram que o carvão VP tem uma capacidade de adsorção na monocamada ligeiramente maior, o que revela que, ao contrário do que se supôs na análise dos resultados cinéticos, a capacidade de adsorção dos carvões para o iopamidol não está

### **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

directamente relacionada com o volume de supermicroporos pois esta amostra é a que apresenta o menor valor de  $V_{\alpha\text{super}}$ . No entanto, se considerarmos o valor do volume correspondente aos supermicroporos e mesoporos a amostra VP apresenta um valor de  $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$  e a amostra CP um valor de  $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$ , o que parece indicar que a adsorção desta molécula relativamente volumosa ocorre nestes dois tipos de poros.

Dado que o ajuste à equação de Langmuir é apenas aproximado, relativamente aos valores de  $K_L$ , pode apenas referir-se os valores são da mesma ordem de grandeza.

A confrontação da capacidade de adsorção na monocamada obtida pelo modelo de Langmuir para o ácido acetilsalicílico e o iopamidol nos carvões comerciais não oxidados, está representada na figura 38.



**Figura 38 – Quantidade adsorvida dos compostos estudados na monocamada em função do carvão activado.**

Pela figura 38, pode observar-se que a quantidade de iopamidol adsorvida na monocamada é sempre inferior, qualquer que seja a amostra considerada. Este resultado não seria previsível considerando que, tal como anteriormente foi referido, o AAS é adsorvido nos microporos mais largos e o iopamidol nos microporos mais largos e também nos mesoporos. Assim, pelo menos no caso da amostra VP poder-se-ia esperar que a capacidade de adsorção para o iopamidol fosse pelo menos próxima da observada para o AAS. Assim, o resultado obtido parece sugerir dificuldades de empacotamento da molécula de iopamidol (bastante mais volumosa que a de AAS) na porosidade dos materiais. No mesmo sentido apontam os valores da velocidade inicial do processo de adsorção dado que, para qualquer um dos carvões, os resultados para a adsorção de AAS e iopamidol diferem entre uma a duas ordens de grandeza.

**2.20. Adsorção de iopamidol em carvões obtidos por activação química de desperdícios de sisal**

De forma a compreender a influência das características texturais dos carvões no processo de adsorção do iopamidol ensaiaram-se três amostras preparadas num trabalho anterior (Freire, 2011). As amostras foram obtidas por activação química de desperdícios da indústria de cordoaria usando como agente activante  $K_2CO_3$ . A designação das amostras é feita de acordo com a seguinte expressão: S/proporção sisal: $K_2CO_3$  (em massa) /Temperatura de activação ( $^{\circ}C$ ) / tempo de activação (h).

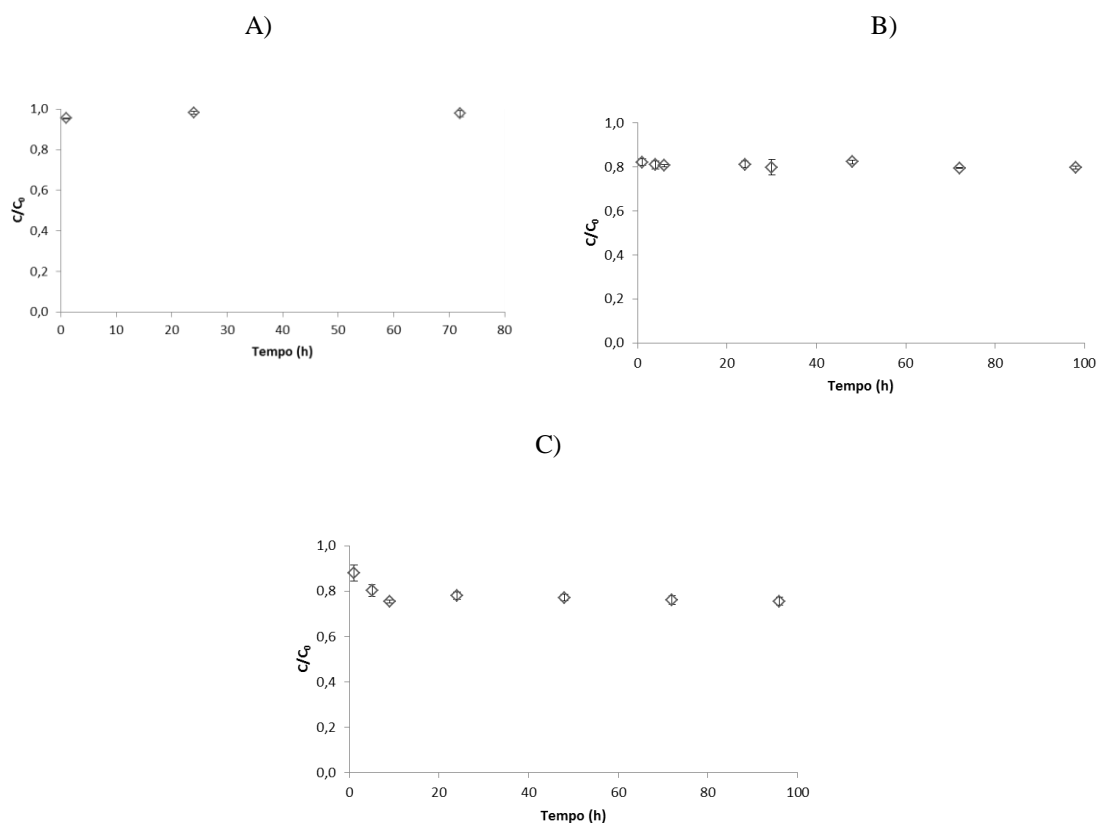
Os carvões foram seleccionados de modo a ter uma amostra onde a porosidade resulta praticamente apenas da presença de ultramicroporos (S/1:0,5/600/1); uma amostra com ultra e supermicroporos (S/1:1/600/1); e uma amostra com ultra e supermicroporos e ainda um volume significativo de mesoporos (S/1:0,5/700/2). As características texturais das amostras apresentam-se na Tabela 18.

**Tabela 18 - Caracterização dos carvões activados preparados a partir de sisal (Freire, 2011)**

Carvão	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{\alpha total}$ ( $cm^3/g$ )	Método $\alpha$	
					$V_{\alpha ultra}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{\alpha super}$ ( $cm^3/g$ )
S/1:0,5/600/1	564	0,23	0,01	0,22	0,17	0,05
S/1:1/600/1	752	0,32	0,01	0,31	0,15	0,16
S/1:0,5/700/2	615	0,31	0,08	0,23	0,10	0,13

Na figura 39, representam-se os perfis cinéticos nos vários carvões ensaiados (figura 39, anexo 8.10) que permitem desde logo concluir que apesar de se ter ensaiado tempos de contacto muito longos na amostra S/1:0,5/600/1 a adsorção de iopamidol é desprezável. Este resultado demonstra que a molécula não terá acesso aos ultramicroporos. Para as duas outras amostras já se observa alguma remoção de iopamidol, atingindo-se o equilíbrio ao fim de 4 horas no caso da amostra S/1:1/600/1, e ao fim de 9 horas para a amostra S/1:0,5/700/2.

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**



**Figura 39 - Resultados cinéticos da adsorção de iopamidol em diferentes carvões activados preparados a partir de sisal A) S/1:0,5/600/1; B) S/1:1/600/1; C) S/1:0,5/700/2. Condições: T=30°C, 700 rpm, [6mg<sub>carvão</sub>, 9ml de solução], [iopamidol]=120ppm. Absorvância medida em células de quartzo de 5mm**

Os resultados foram ajustados modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, concluindo-se que os resultados se ajustam ao modelo de pseudo-segunda ordem, estando os parâmetros obtidos apresentados na tabela 19.

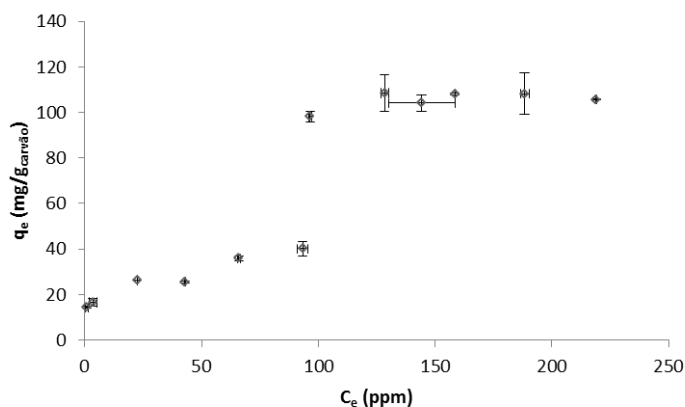
**Tabela 19 - Parâmetros cinéticos relativos às cinéticas de pseudo-segunda ordem para a adsorção de iopamidol nos carvões activados preparados a partir de sisal K<sub>2</sub> é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, t<sub>1/2</sub> é o tempo**

	q <sub>e</sub> (mg/g <sub>carvão</sub> )	K <sub>2</sub> (g <sub>carvão</sub> /(mg h))	t <sub>1/2</sub> (h)	h (mg/(g h))	Re (%)
S/1:1/600/1	35,3	0,243	0,117	303	20,2
S/1:0,5/700/2	49,3	0,014	1,483	33	24,5

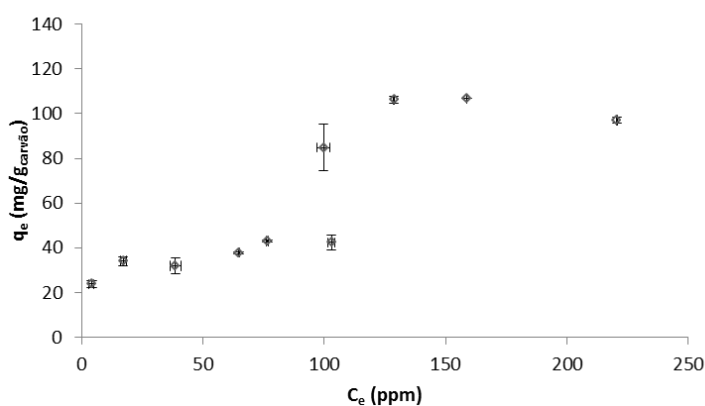
Pelos resultados da tabela anterior verifica-se que o carvão S/1:1/600/1 apresenta uma velocidade inicial superior à do carvão S/1:0,5/700/2, e consequentemente um tempo de meia-vida menor. Estes resultados não são os que seriam de esperar pois a amostra com volume mesoporoso mais desenvolvido é a que apresenta um processo de adsorção mais lento sendo contudo a que, neste caso como seria previsível, leva a uma maior percentagem de remoção.

- **Isotérmicas de adsorção**

Para as amostras S/1:1/600/1 e S/1:0,5/700/2 foram realizados os estudos de equilíbrio, estando apresentadas as isotérmicas obtidas nas figuras 40 e 41 (ver anexo 8.11). Tal como no caso dos carvões comerciais os pontos experimentais correspondem a uma média de dois ensaios independentes.



**Figura 40 - Isotérmica do iopamidol no carvão activado S/1:1/600/1**



**Figura 41 - Isotérmica do iopamidol no carvão activado S/1:0,5/700/2**

Estes resultados foram totalmente inesperados e estão ainda numa fase inicial de análise. Contudo, numa tentativa de contabilizar os valores dos dois patamares claramente evidenciados nestas isotérmicas, aplicou-se o modelo de Langmuir a cada um dos troços. O resultado poderá ser considerado como uma estimativa da quantidade de moléculas de iopamidol adsorvida em cada caso. Para o carvão S/1:1/600/1 estimou-se o valor de 36 mg/gc<sub>carvão</sub> para o primeiro patamar e 108 mg/gc<sub>carvão</sub> para o segundo patamar. Para o carvão S/1:0,5/700/2 estimou-se o valor de 38 mg/gc<sub>carvão</sub> para o primeiro patamar e 106 mg/gc<sub>carvão</sub> para o segundo patamar. Isto é, apesar das diferenças estruturais, não parece haver uma diferença significativa nos valores das quantidades adsorvidas, verificando-se que o valor correspondente ao patamar mais elevado é 3x o valor do primeiro patamar. Observa-se

### ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

também que enquanto na isotérmica do carvão S/1:1/600/1 há uma subida abrupta do primeiro patamar para o segundo, no caso da isotérmica obtida com a amostra S/1:0,5/700/2 nota-se uma certa inclinação.

Com os dados disponíveis é difícil fazer mais do que especulações para a análise destes resultados. Com tudo, uma pequena (e muito incompleta) pesquisa bibliográfica permitiu encontrar um trabalho onde se apresentam isotérmicas com configuração semelhantes às que se obtiveram para a adsorção de iopamidol nas amostras preparadas a partir de sisal. No referido estudo avaliou-se a adsorção de pesticidas em solos tendo sido obtida uma isotérmica com três patamares distintos, os quais foram interpretados pela formação de complexos superficiais com diferentes composições caracterizadas pela associação de um número  $n$  de espécies, começando por se formar uma monocamada com espécies simples de soluto ( $n=1$ ), seguindo-se a formação de dímeros ( $n=2$ ), trímeros ( $n=3$ ), etc.. (Földényi, 2011, Tolner, 2008). Estendendo esta interpretação aos resultados obtidos no caso das amostras ensaiadas neste trabalho, a configuração das isotérmicas poderia ser interpretada como resultando do recobrimento inicial da superfície com uma molécula de iopamidol por cada centro activo de adsorção (patamar a concentrações mais baixas) e em seguida cada centro activo estará coordenado a um trímero (patamar a concentrações mais elevadas).



## **Conclusão**

---

O trabalho desenvolvido nesta tese consistiu, numa primeira fase, na preparação de carvões activados usando exactamente as mesmas condições experimentais de activação química (precursor, agente activante, tempo de activação e temperatura de activação) utilizadas em estudos anteriores variando contudo a quantidade de material processado em cada calcinação. Como precursores usaram-se drêches (desperdício da indústria cervejeira) e borras de café. Os resultados obtidos sugerem que de entre os factores que condicionam a reprodutibilidade, é a etapa de lavagem (e não o scale-up) que parece ser preponderante, pois depende do operador.

A caracterização textural das amostras demonstrou que em qualquer caso se obtiveram isotérmicas do tipo I, denotando a natureza microporosa dos materiais. A análise dos resultados de adsorção de azoto permitiu ainda verificar que as amostras obtidas a partir de drêches apresentam uma distribuição de microporos mais larga que os carvões obtidos a partir de borras de café, apesar de em qualquer caso, o volume associado aos ultramicroporos ser superior ao dos microporos mais largos. Entre o conjunto de amostras preparadas o carvão D/1:0,5/800/1-T é o que apresenta  $A_{\text{BET}}$  e volume microporoso mais elevados, e a amostra D/1:0,25/800/1-B a que apresenta maior volume mesoporoso ( $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). No que diz respeito à caracterização da química superficial, o valor do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  demonstra que com excepção do carvão do CFAC/1:1/700/1-T (que tem características ácidas) todos os restantes carvões apresentam um valor próximo de 7.

A segunda parte do trabalho consistiu na adsorção de dois compostos farmacêuticos (ácido acetilsalicílico e iopamidol) em carvões comerciais e em carvões preparadas laboratorialmente. Os estudos cinéticos de adsorção de ácido acetilsalicílico revelaram que o carvão que permite obter uma maior eficiência de remoção é o carvão CP enquanto que com carvão VP o processo de adsorção é mais rápido, de acordo com o maior volume de mesoporos desta amostra. A isotérmica de adsorção do ácido acetilsalicílico no carvão CP revelou um bom ajuste ao modelo de Langmuir, o mesmo não se podendo concluir relativamente à isotérmica do carvão VP pois se pelo valor de  $R^2$  o melhor ajuste será para o modelo de Langmuir, pelo teste do qui-quadrado os dois modelos poderiam ser considerados com ajustando-se convenientemente aos resultados experimentais.

Os ensaios cinéticos da adsorção de iopamidol foi realizada em carvões comerciais oxidados e não oxidados tendo revelado que os carvões não oxidados têm uma maior capacidade de remoção deste composto, o que se justifica pelo facto de nos carvões oxidados haver competição para os centros activos de adsorção por parte das moléculas de água. As isotérmicas de adsorção do iopamidol obtidas nos carvões não oxidados são do tipo L, apesar de não seguirem nenhum dos modelos (Langmuir e Freundlich) estudados.

### ***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

A adsorção nos carvões comerciais permitiu concluir que o ácido aceilsalicílico é adsorvido nos supermicroporos, enquanto que o iopamidol é adsorvido nos supermicroporos e mesoporos. O carvão que apresenta maior capacidade de adsorção para o ácido aceilsalicílico é o carvão CP, enquanto que relativamente ao iopamidol os dois carvões têm capacidades de adsorção idênticas.

Para avaliar a influência da textura na adsorção de iopamidol estudou-se a adsorção deste composto em carvões preparados a partir de sisal. Os resultados obtidos demonstraram que o, o iopamidol não é adsorvido nos microporos mais estreitos (ultramicroporos), mas sim nos supermicroporos e nos mesoporos. Relativamente às isotérmicas de adsorção, os resultados parecem indicar um mecanismo de adsorção em multi-etapas. Os dois patamares observados nas isotérmicas poderão corresponder a uma primeira etapa onde a cada centro activo estará a interactivar com uma molécula de iopamidol, e uma segunda etapa onde cada centro activo interactiva com um trímero.

## **Perspectivas de futuro**

---

Em qualquer trabalho de investigação ao tentar encontrar respostas surgem muitas dúvidas e no final da escrita da dissertação de mestrado são por isso bastantes as questões que podem levar a trabalhos futuros onde se deve:

- Efectuar a caracterização textural dos carvões obtidos a partir de sisal por adsorção de CO<sub>2</sub> a 0°C.
- Efectuar a termogravimetria (TG), a análise elementar e espectroscopia fotoelétrica de raio-X (XPS), de modo a completar a caracterização da química superficial dos carvões activados.
- Reproduzir uma maior variedade de carvões activados preparados anteriormente no laboratório, efectuar *scale-up* e mudando o operador, de modo a verificar os pressupostos aqui descritos.
- Efectuar o estudo da adsorção em fase líquida do iopamidol com diferentes carvões activados de modo a aprofundar as conclusões aqui retiradas.
- Efectuar as aproximações das isotérmicas do iopamidol em carvão CP e VP a modelos não lineares.
- Aprofundar o estudo da adsorção em fase líquida para o ácido acetilsalicílico.



## **Bibliografia**

---

- Azargohar, R., Dalai, A. (2005). Production of activated carbon from Luscar char: experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 219 - 225.
- Ania, C.O., Pelayo, J. G., Bandosz, T.J., (2011) *Adsorption*, 17, 421–429.
- Bandosz, J., Ania, C. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 7, 159 - 229.
- Bansal, R., Goyal, M. (2005). *Activated Carbon adsorption*. New York: Taylor & Francis.
- Bexiga, A. (2008). *Preparação de carvões activados a partir de resíduos sólidos – adsorção de paracetamol*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, FCT - UNL.
- Busetti, F., Linge, K. L., Blythe, J. W., Heitz, A. (2008). Rapid analysis of iodinated X-ray contrast media in secondary and tertiary. *Chromatography A*, 1213, 200 - 208.
- Cabrita, I. R. (2009). *Carvões activados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso*. Dissertação de Mestrado em Química tecnológica, FC - UL.
- Cardoso, B. (2004). *Caracterização textural por adsorção gás/sólido de carvões activados preparados a partir da cortiça. Estudos de aplicabilidade na retenção de COVs*. Dissertação de Mestrado em Química, FC - UL.
- Cardozo, A. L. (2009). *Utilização da serragem de eucalyptus sp. na preparação de carvões activados. Ensaio de adsorção com carvão*. Dissertação de Mestrado em química, Universidade Federal de Santa Maria.
- Carvalho, A. P., Mestre, A. S., Andrade, M., Ania, C. O. (2013). Ibuprofen in the aquatic environment: occurrence, ecotoxicity and water remediation technologies. In *Ibuprofen: Clinical Pharmacology, Medical Uses and Adverse Effects*. Nova Science Publishers, Inc.
- Castro, C. S. (2009). *Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso*. Dissertação de Mestrado em Química, UFLA.

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Choma, J., M.Jaroniec. (2006). Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms. *Interface Science and Technology*, 7, 107 - 158.
- Carzola-Amorós, D., Alcañiz-Monge, J., de la Casa-Lillo, M.A., Linares-Solano, A., (1998). *Langmuir*, 14, 4589 – 4596.
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049 - 1070.
- Delgado, L. F., Philippe, C., Karl, G., Morlay, C. (2012). QSAR-like models: a potential tool for the selection of PhACs and EDCs for monitoring purposes in drinking water treatment systems – A review. *Water Research*, 6196 - 6209.
- Diaz, M. d. (2012). *Valorização de Resíduos de Biomassa - preparação de carvões activados para remoção de poluentes orgânicos*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, FCT-UNL.
- Duirk, S. E., Lindell, C. (2011). Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging. *Environmental Science and Technology*, 45, 6845 - 6854.
- Freire, R.G. C. (2011). *Preparação de carvões activados a partir de isal por activação química. Aplicação como catalisadores*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, FCT-UNL
- Figueiredo, J., Ribeiro, F. (1989). *Catálise Heterogénia*. Lisboa: Calouste Goulbenkian.
- Filho, R. W., Luvizotto-Santos, R., Vieira, E. M. (2007). Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. *Sociedade Ecotoxicológica Brasileira*, 2, 283 - 288.
- Fklder, E., Grandi, M., Pietre, D., Vittadini, G. (1988). *Analytical Profiles of drug substance* (Vol. 17). F. Klaus, Academic Press.
- Fonseca, I. (2010). *Preparação e caracterização de catalisadores*. Apontamentos I, Departamento de Química e Bioquímica, FCT-UNL.

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Földényi, R., Czinkota, I. e Tolner, L., (2011). Pesticide-soil interaction, pesticides in the modern world - pesticides use and management, Dr. Margarita Stoytcheva, ISBN: 978-953-307-459-7, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-pesticides-use-and-management/pesticide-soil-interaction>.
- Gebhardt, W., Schroder, H. (2007). Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Chromatography A*, 1160, 34-43.
- Gregg, S., Sing, K. (1982). *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press.
- Gregg, S., Sing, K. (1991). *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press.
- Halling-Sorensen, B., Nelsen, S., Lanzky P.F., I. F., Lutzhoft, H., Jorgensen, S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review. *Chemosphere*, 36 n.2, 357 - 394.
- Hauck consultoria. (20 de Janeiro de 2012). *Remediação ambiental* Obtido em 16 de Novembro de 2012, de haunck consultoria: <http://www.hauckconsultoria.com/apps/blog>
- Heberer, T., Reddersen, K., Mechlinski, A. (2002). From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Science Technology*, 46, 81- 88.
- Ho Y. S. (2006). Citation review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 69, 171 - 177.
- Ho, Y. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42, 2115-2116.
- Ho, Y., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 451-465.
- Hsing, T. Y., Paula, N. F. (2011). Production and characterization of activated charcoal of four bamboo species. *Ciência e Tecnologia*, 3, suplemento.

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Joonseon, J. J., Cooper, W. J., Song, W. (2010). Degradation mechanisms and kinetic studies for the treatment of X-ray contrast media compounds by advanced oxidation/reduction processes. *Water Research*, 44, 4391 - 4398.
- Juhna, T. (2005). *Removal efficiencies of current treatment processes for emerging compounds: a review of current understanding and gaps in our knowledge.*. Bratislava.
- Junior, M. Â. (2004). *Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH*. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo.
- Kummerer, K. (2004). Resistance in the environment. *Antimicrobial Chemotherapy*, 54, 311 - 320.
- Kormos, J. L., Schulz, M., Ternes, T. A. (2011). Occurrence of Iodinated X-ray Contrast Media and Their Biotransformation Products in the Urban Water Cycle. *Environmental Science and Technology*, 45, 8723 - 8732.
- Kormos, J. L., Schulz, M., Wagner, M., Ternes, T. A. (2009). Multistep approach for the structural identification of biotransformation products of iodinated X-ray contrast media by liquid chromatography/hybrid triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry and (1)H and (13)C nuclear magnetic resonance. *Analytical Chemistry*, 81, 9216 - 9224.
- Langmuir, J. (1918). The adsorption of gases on planes of glassmica and platinumum. *American Chemical Society*, 40, 1361.
- López, R. R. (2011). *Feasibility of membrane bioreactors for the removal of pharmaceutical and personal care products present in sewage*. Dissertação de Doutoramento em Química, Universidade de Santiago de Compostela.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier Science .
- Masel, R. (1996). *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Mello, F. P. (2011). *Neurotoxicidade comparativa do lobitridol com o iohexol por via intracisternal em ratos Wistar*. Dissertação de Mestrado em Veterinária, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Mendez, M. O., Lisboa, A. C., R., C. A., Otani, C. (2006). Activated petroleum coke for natural gas storage. *Brazilian Chemical Society*, 17, 1144-1150.
- Menéndez-Díaz, J. Á., Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their. *Environmental Remediation*, 7, 1 - 48.
- Mestre, A. J. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45, 1979-1988.
- Mestre, A. S., Pires, M. L. (2007). Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: preparation, characterization, and VOCs adsorption. *Carbon*, 45, 1979 - 1988.
- Mestre, A., Pires, J., Nogueira, J., Carvalho, A. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45(carbon), 1979–1988.
- Mestre, A. S. (2009). *Carvões activados a partir da cortiça. Avaliação da potencialidades para tratamento e análise de águas contaminadas*. Dissertação de Doutouramento em Química, FC-UL.
- Mestre, A., Pires, J., Nogueira, J., Parra, J., Carvalho, A., Ania, C. (2009). Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100, 1720-1726.
- Mohan, D., Singh, K., Sinha, S., Gosh, D. (2005). Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials. *Carbon*, 43, 1680 - 1693.
- Moletta, N. R. ( 2011). *Caracterização e aplicação de carvão activado produzido a partir de biomassa amilácea*. Trabalho de conclusão de curso de química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- Mourão, P. A., Carrott, P., Carrott, M. R. (2011). Potencialidades da cortiça na obtenção de carvões activados. *Sociedade Portuguesa de Materiais*, 26 - 34.
- Nabiço, A. (2013). Processo de adsorção de ácido clofibrico em carvões activados: *efeito do pH da solução e da dureza da água*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, FCT-UNL. - Tese a apresentar em Abril de 2013

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Niedersberg, C. (2012). *Ensaio de adsorção com carvão activado a partir de cascas de Tungue (Aleurites fordii), resíduos do processo de produção de óleo*. Dissertação de Mestrado em química, Universidade de Santa Cruz do Sul.
- Oliveira, M., Furlan, L., Zambiasi, R. (09 de Outubro de 2011). *Aplicação de carvão activado na remoção do corante azul de metileno*. Obtido em 11 de Fevereiro de 2013, de CQB - Congresso Brasileiro de química: <http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/5/5-909-11658.htm>
- Peralta-Zamora, Tiburtius, E. R., Leal, P., Sauer, E. (2004). Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sitios contaminados. *Quimica Nova*, 27, 441-446.
- Portugal, grupo águas de (2012). *Tratamento de Águas Residuais*. Obtido em 04 de Março de 2013, de Águas publicas do alentejo: <http://www.agda.pt/tratamento-de-aguas-residuais.html>
- Proença, M. S. (2011). *Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeólitas*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, FCT - UNL.
- Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A. (2001). *Porous carbons in adsorption and catalysis, in handbook of surfaces and interfaces of material* (Vol. 5). San Diego: Academic Press.
- Ruiz, B., Cabrita, I., Mestre, A.S., Parra, J.B., Pires, J., Carvalho, A.P., Ania, C.O. (2010). *Applied Surface Science*, 256, 5171–5175
- Sacher, F., Lange, F. T., Braucha, H.-J., Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Chromatography A*, 938, 199-210.
- Schneider, E. L. (2008). *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvões activados*. Dissertação de pós-graduação em Química. Faculdade Estadual do Oeste do Panamá.
- Seitza, W., Weber, W. H., Jiang, J.-Q., Lloyd, B. J., Maier, M., Maier, D., Schulz, W. (2006). Monitoring of iodinated X-ray contrast media in surface water. *Chemosphere*, 64, 1318 - 1324.

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Sing, K. S. (1970). *Surface area determination* (Vol. 40). London: D.H. Everett & R. H. Ottewill.
- Sing, K. S., Everett, R. A. (1985). IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-618.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 1 - 3.
- Spider, c. (2010). *Aspirin*. Obtido em 11 de Outubro de 2012, de Advancing the chemical sciences: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2157>
- Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329, 99-113.
- Tambosi, J. L. (2008). *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. Tese de Doutorado em Wuímica alimentar, Universidade Federal de Santa Catarina.
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A. (2010). Occurrence og emerging contaminants, priority substance (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of The Total Environment*, 408, 3584 - 3595.
- Ternes, T. A., Hirsch, R. (2000). Occurrence and Behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and de aquatic environment. *Environmental Science an Tecnology*, 34, 2741 - 2748.
- Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H. R. (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chermosphere*, 66, 894 - 904.
- Terzyk, A. (2008). *Carbon matherials theory and practice*. India: Research Signpost.

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

- Tiburtius, E. R., Peralta-Zamora, P., Leal, E. S. (2004). Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, 27, 441 - 446
- Tolner, L., (2008). The determination of parameters of multi-step adsorption isotherm by sequential simplex optimization. *Applied Ecology and Environmental Research*, 6, 111-119
- UNESCO. (2011). The United Nations World Water Development Report 3: Water in a changing world -facts and figures. *World water assessment programme* .
- Walker, G., Weatherley, L. (1999). Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *water resources*, 33, 1895-1899.
- Weil, j. (2012). *wsu student report: live down the drain - Pharmaceuticals and Personal Care*. (washington state university) Obtido em 02 de Outubro de 2012, de Campus & Community Ecology: [http://www.campus ecology.wsu.edu/page\\_055.htm](http://www.campus ecology.wsu.edu/page_055.htm)
- Wenzel, A., Müller, J., Ternes. (2003). *Study on endocrine disrupters in drinking water*. Germany: Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology.
- Yabob, A., al Swaidan, H. (2012). Phosphoric acid effect on prepared activated carbon from Saudi Arabia's Date fond waste. *Mechanical and Aerospace Engineering*, 110-116, 2124-2130.

## **Anexos**

---

### **2.21. Cálculo do erro**

O erro experimental pode ser calculado por vários métodos. Entre eles, foram escolhidos dois métodos a serem utilizados nesta dissertação.

#### **2.21.1. Coeficiente de determinação**

O coeficiente de determinação, também chamado de  $R^2$ , é uma medida de ajustamento do modelo econométrico em relação aos valores observados. O  $R^2$  varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o  $R^2$ , mais explicativo é modelo, melhor ele se ajusta à amostra. O método utilizado para o seu cálculo é representado a seguir.

$$SQ_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{equação 20}$$

Onde  $n$  é o número de observações;

Partindo de  $y_i$  é o valor observado e  $\bar{y}$  é a média das observações, esta equação dá-nos a Soma Total dos Quadrados, ou seja, a soma dos quadrados das diferenças entre a média e cada valor observado.

$$SQ_{exp} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{equação 21}$$

onde  $\hat{y}_i$  é o valor estimado (previsão) de  $y_i$

Esta equação, a Soma dos Quadrados Explicada, indica-nos a diferença entre a média das observações e o valor estimado para cada observação, e soma os respectivos quadrados. Quanto menor for a diferença, maior poder explicativo detêm o modelo.

$$SQ_{RES} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad \text{equação 22}$$

Esta equação é a Soma dos Quadrados dos Resíduos, que calcula a parte que não é explicada pelo modelo.

Sabemos que:

$$SQ_{tot} = SQ_{exp} + SQ_{RES} \quad \text{equação 23}$$

Normalizando

$$R^2 = \frac{SQ_{exp}}{SQ_{tot}} = 1 - \frac{SQ_{RES}}{SQ_{tot}} \quad \text{equação 24}$$

### **2.21.2. Modelo do Qui-quadrado ( $\chi^2$ )**

O método do qui-quadrado é utilizado quando os coeficientes de correlação das linearizações não são suficientes para determinar o melhor modelo a aplicar a cada isotérmica. Estudos recentes têm discutido as vantagens desta análise não linear na selecção do modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Ho, Selection of optimum sorption isotherm, 2004), (Mestre A. , et al., 2009) (Mestre A. J., 2007).

O  $\chi^2$  é dado pela seguinte expressão:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad \text{equação 25}$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de contaminante adsorvido determinado experimentalmente e  $q_{e,m}$  é a quantidade de contaminante adsorvido através do modelo aplicado. Quanto mais próximo forem os pontos experimentais ao ajuste calculado, ou seja, quanto mais próximo for  $q_e$  de  $q_{e,m}$ , menor é o valor de  $\chi^2$ .

### **2.22. Forças de van der Waals**

As forças intermoleculares podem dividir-se em 2 grupos, conforme a sua natureza (Fonseca, 2010):

- Forças específicas, que exigem uma característica particular das moléculas (exemplo pontes de hidrogénio entre dois átomos de elevada electronegatividade pertencentes a moléculas distintas; atracções electrostáticas entre moléculas polares ou com dipolos permanentes).
- Forças não específicas, forças dispersivas ou forças de London, que estão sempre presentes pois exigem apenas a presença de electrões.

Estas resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade electrónica das moléculas vizinhas.

As forças de London pertencem ao grupo de forças de van der Waals, que são aquelas que originam um potencial de atracção – distância intermolecular, e que incluem atracções de dipolo permanente – dipolo induzido (equação de Debye), dipolo permanente – dipolo permanente (equação de Keeson) e dipolo induzido – dipolo induzido (equação de London).

Sendo assim, a energia potencial de 2 átomos isolados à distância  $r$  será, na ausência de forças específicas,  $ED \approx - C r^{-6}$ , em que o (-) indica atracção.

### **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

Quando os 2 átomos estão muito próximos começam a fazer-se sentir também as forças repulsivas, resultantes da interpenetração das nuvens electrónicas; estas forças são de menor alcance, sendo

$$R + B r^{-12} \quad \text{equação 26}$$

A energia potencial total será:

$$E(r) = - C r^{-6} + B r^{-12} \quad (\text{equação Lennard Jones}) \quad \text{equação 27}$$

Considerando a adsorção de um gás num sólido é necessário adicionar as interacções individuais entre os átomos da molécula a adsorver e os átomos ou iões de superfície do sólido, obtendo-se o potencial

$$\Phi(z) = \sum_{ij} r_{ij} = - C_{ij} \sum (r_{ij})^{-6} + B_{ij} \sum (r_{ij})^{-12} \quad \text{equação 28}$$

$r_{ij}$  – distância entre a molécula  $i$  na fase gasosa e o átomo  $j$  na superfície do sólido.

Os vários  $r_{ij}$  podem exprimir-se em termos de  $z$ , a distância entre a molécula na fase gasosa e o plano que passa pelos centros dos átomos na camada externa do sólido.

#### **2.23. Equação de Dubinin-Radushkevich**

A equação de Dubinin-Radushkevich (D.R.) é baseada na teoria do potencial de Polany e admite que o processo de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso e não a formação de diversas camadas nas paredes dos poros. O cálculo do volume microporoso total da amostra é feito através da equação de D.R. na forma linearizada, como mostra a equação (Choma & M.Jaroniec, 2006).

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad \text{equação 29}$$

Onde:  $D = 0.434B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2$ ,  $V$  é o volume ocupado pela fase adsorvida,  $V_0$  o volume microporoso, uma constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente,  $T$  a temperatura a que o processo de adsorção ocorre,  $\beta$  corresponde a uma constante designada por “coeficiente de afinidade” e por fim  $p$  e  $p_0$  correspondem respectivamente à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação. A representação gráfica da equação de D.R. apenas é linear para valores baixos de pressões relativas, observando-se desvios à linearidade em sólidos não exclusivamente microporosos, que se acentuam com o aumento progressivo dos valores de pressões relativas. Uma explicação para este tipo de desvios é a condensação capilar nos mesoporosos, mas a existência de dois tipos de

## **“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

microporos no sólido com diferentes dimensões também tem vindo a ser apontada como justificação, dado que origina o mesmo tipo de desvios (Choma & M.Jaroniec, 2006).

### **2.24. Equação de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (DRS)**

Quando a distribuição do volume de microporos,  $W_0$ , em relação ao parâmetro  $\beta$ , expressa-se por uma função de distribuição gaussiana, obtém-se a equação de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (DRS) (Sing K. S., 1970).

$$\ln W^* = \ln W_0^0 B_0 y \quad \text{equação 30}$$

Onde:

$$W^* = \frac{w}{e^{y^2 \left(\frac{\Delta^2}{2}\right) 0,5[1 - \text{erf}(z)]}} \quad \text{equação 31}$$

$$y = \left[ \left( \frac{T}{\beta} \right) \cdot \log \left( \frac{p^0}{p} \right) \right]^2 \quad \text{equação 32}$$

$$Z = \left( y - \frac{B_0}{\Delta^2} \right) \cdot \frac{\Delta^2}{2} \quad \text{equação 33}$$

$W^*$  é o volume de adsorvato condensado nos poros,  $W_0^0$  é o volume total de microporos,  $B_0$  é o valor do parâmetro B para o máximo da curva de distribuição,  $\Delta$  é a dispersão, W representa o volume de adsorvato condensado nos microporos à temperatura T e à pressão relativa  $p/p_0$ ,  $\text{erf}(z)$  é a função erro e  $\beta$  é o coeficiente de afinidade da curva característica.

### **2.25. Recta de calibração do ácido acetilsalicílico**

**Tabela 20 - Dados relativos à recta de calibração do ácido acetilsalicílico em células de quartzo 1cm**

Concentração (mg/L)	Absorvância
120	2,252
90	1,641
60	1,181
30	0,565
10	0,161
5	0,116



## 2.26. Preparação de carvão activado

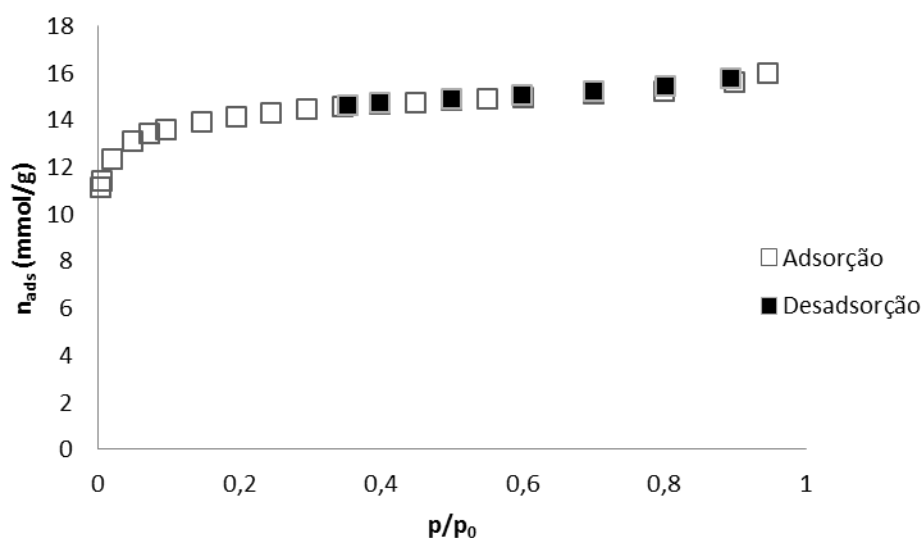
**Tabela 21 - Dados relativos à preparação e acidificação dos carvões activados**

Amostra	Massa de matéria-prima (g)	Massa de matéria-prima húmida (g)	Massa de agente activante (g)	Agente acidificante HNO <sub>3</sub> 21% (ml)	Massa de amostra (g)	Massa de carvão activado (g)	Rendimento (%)
D/1:0,5/800/1-T	8	29,63	4	-	10,104	0,721	9,0
D/1:0,25/800/1-B	8	29,63	2	-	6,927	0,362	5,2
D/1:0,25/800/1-T	8	29,63	2	-	8,000	0,392	4,9
CFAC/1:1/700/1-T	8	-	8	-	15,057	0,734	9,2
CFAC/1:0,5/700/1-T	8	-	4	-	11,734	0,552	6,9
CP acidificado	3	-	-	30	-	2,169	72,3
VP acidificado	3	-	-	30	-	2,383	79,4

## 2.27. Isotérmicas de N<sub>2</sub> a -196°C

**Tabela 22 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão D/1:0,5/800/1-T**

Adsorção		Desadsorção	
p/p <sub>0</sub>	n <sub>ads</sub> (mmol/g)	p/p <sub>0</sub>	n <sub>ads</sub> (mmol/g)
0,004	11,146	0,894	15,753
0,006	11,372	0,802	15,412
0,021	12,328	0,701	15,181
0,049	13,066	0,600	15,035
0,072	13,385	0,499	14,904
0,095	13,596	0,399	14,709
0,147	13,919	0,353	14,623
0,195	14,129		
0,245	14,296		
0,296	14,432		
0,347	14,548		
0,398	14,645		
0,449	14,730		
0,499	14,815		
0,550	14,881		
0,601	14,955		
0,700	15,075		
0,800	15,227		
0,900	15,569		
0,946	15,990		

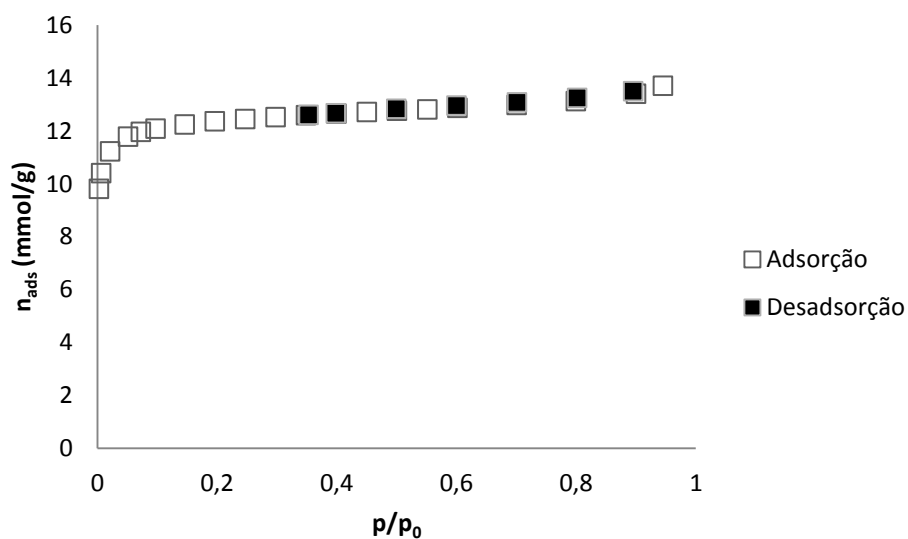


**Figura 42 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N<sub>2</sub> a -196°C para a amostra D/1:0,5/800/1-T**

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 23 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão D/1:0,25/800/1-T**

Adsorção		Dessorção	
$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)	$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)
0,002	9,804	0,895	13,501
0,006	10,401	0,802	13,243
0,021	11,214	0,701	13,072
0,051	11,777	0,600	12,946
0,073	11,959	0,499	12,824
0,097	12,081	0,398	12,657
0,146	12,238	0,353	12,598
0,196	12,354		
0,247	12,444		
0,298	12,520		
0,349	12,586		
0,400	12,647		
0,450	12,703		
0,501	12,756		
0,551	12,810		
0,602	12,865		
0,701	12,980		
0,800	13,125		
0,900	13,398		
0,945	13,696		

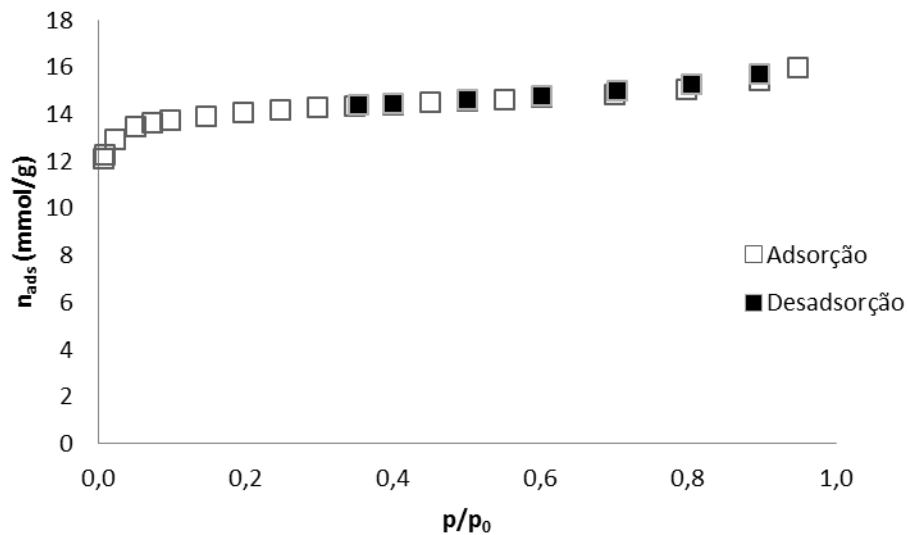


**Figura 43 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  para a amostra D/1:0,25/800/1-T**

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 24 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão D/1:0,25/800/1-B**

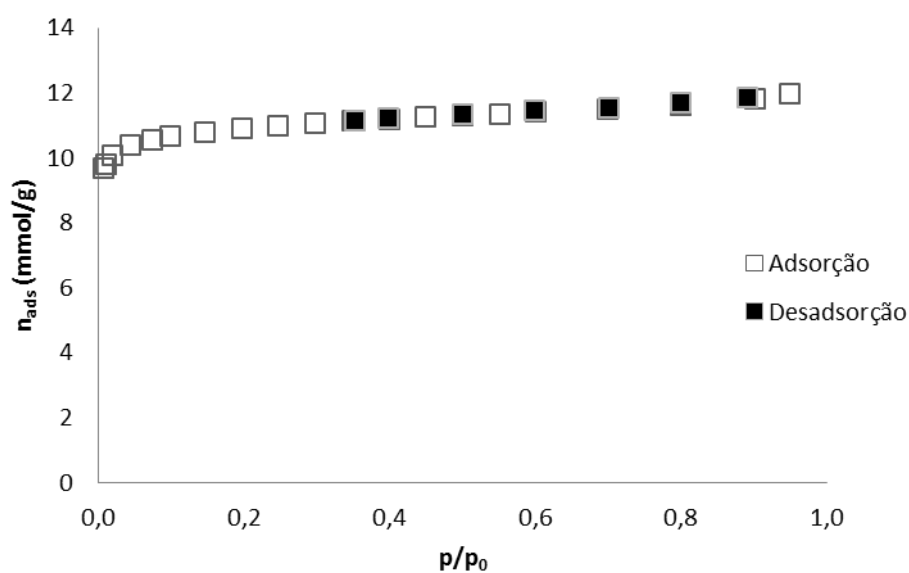
Adsorção		Desadsorção	
p/p <sub>0</sub>	n <sub>ads</sub> (mmol/g)	p/p <sub>0</sub>	n <sub>ads</sub> (mmol/g)
0,007	12,120	0,895	15,676
0,009	12,286	0,805	15,258
0,023	12,941	0,704	14,967
0,050	13,433	0,602	14,773
0,073	13,628	0,501	14,619
0,098	13,750	0,399	14,430
0,146	13,921	0,354	14,359
0,196	14,054		
0,247	14,161		
0,298	14,252		
0,349	14,331		
0,399	14,405		
0,450	14,479		
0,500	14,547		
0,551	14,617		
0,601	14,689		
0,699	14,837		
0,797	15,033		
0,897	15,446		
0,949	15,984		



**Figura 44 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de N<sub>2</sub> a -196°C para a amostra D/1:0,25/800/1-B**

**Tabela 25 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão CFAC/1:1/700/1-T**

Adsorção		Desadsorção	
$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)	$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)
0,008	9,685	0,892	11,831
0,011	9,798	0,800	11,675
0,020	10,056	0,701	11,554
0,045	10,377	0,600	11,445
0,074	10,558	0,500	11,335
0,099	10,656	0,399	11,212
0,147	10,796	0,353	11,157
0,197	10,902		
0,248	10,987		
0,298	11,061		
0,349	11,127		
0,400	11,188		
0,450	11,244		
0,501	11,300		
0,551	11,352		
0,602	11,406		
0,700	11,512		
0,800	11,630		
0,902	11,805		
0,950	11,954		

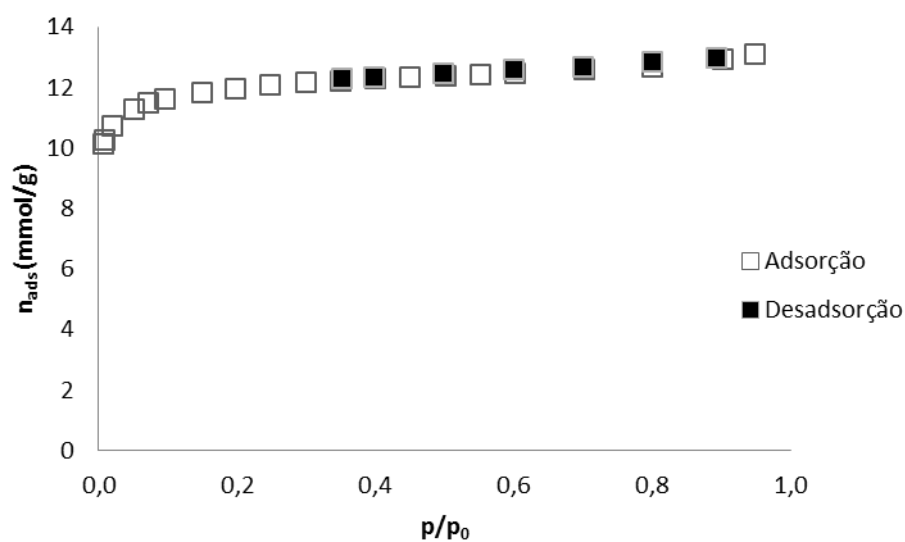


**Figura 45 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  para a amostra CFAC/1:1/700/1-T**

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 26 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão CFAC/1:0,5/700/1-T**

Adsorção		Desadsorção	
$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)	$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)
0,007	10,113	0,893	12,966
0,009	10,263	0,800	12,838
0,020	10,729	0,700	12,692
0,051	11,293	0,599	12,585
0,072	11,490	0,499	12,476
0,097	11,632	0,398	12,338
0,150	11,840	0,352	12,292
0,198	11,971		
0,248	12,073		
0,299	12,156		
0,349	12,223		
0,400	12,282		
0,451	12,337		
0,501	12,384		
0,552	12,436		
0,602	12,480		
0,702	12,574		
0,801	12,691		
0,902	12,908		
0,949	13,099		

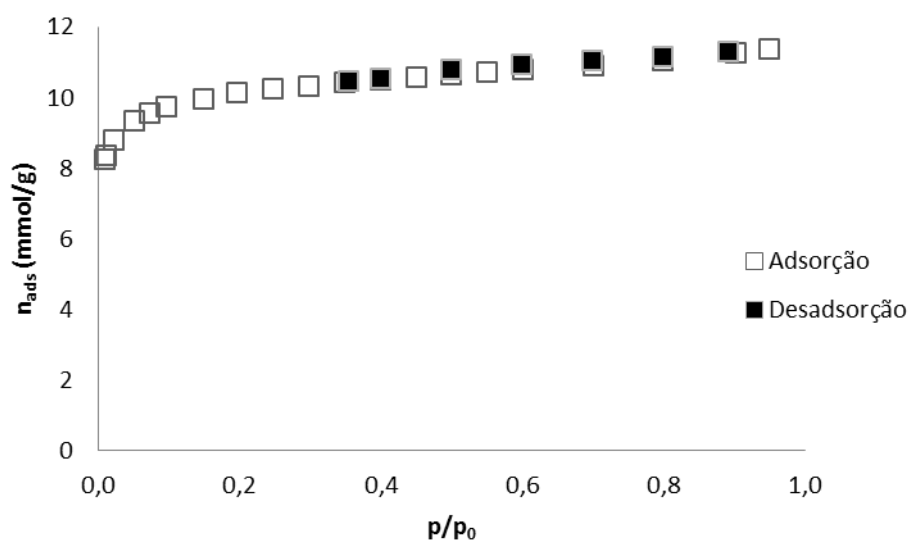


**Figura 46 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  para a amostra CFAC/1:0,5/700/1-T**

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 27 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão CP acidificado**

Adsorção		Desadsorção	
$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)	$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)
0,009	8,240	0,891	11,291
0,012	8,363	0,799	11,160
0,022	8,784	0,700	11,045
0,052	9,348	0,600	10,928
0,072	9,566	0,500	10,804
0,096	9,731	0,400	10,527
0,148	9,971	0,354	10,453
0,197	10,118		
0,247	10,234		
0,298	10,330		
0,348	10,413		
0,399	10,492		
0,450	10,565		
0,500	10,634		
0,550	10,702		
0,601	10,771		
0,700	10,904		
0,799	11,053		
0,902	11,253		
0,950	11,385		

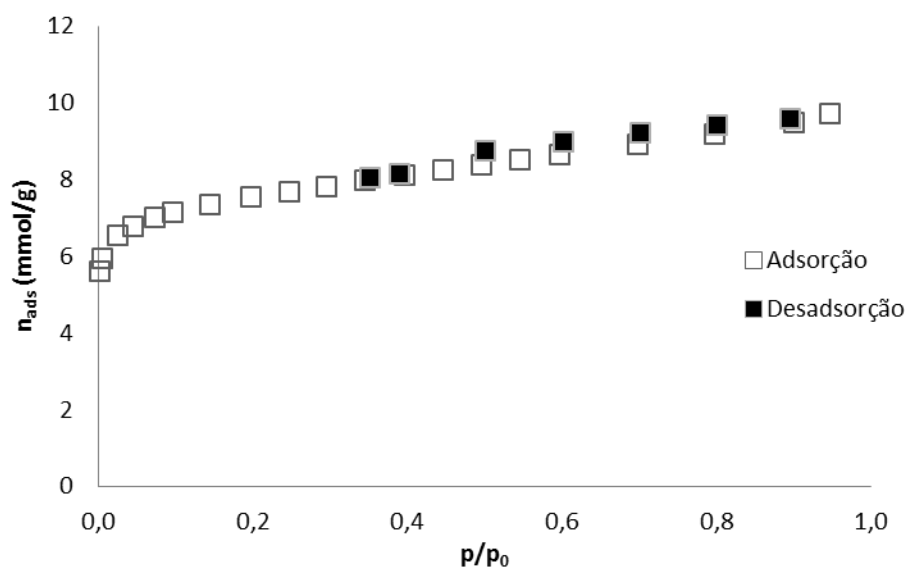


**Figura 47 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  para a amostra CP acidificado**

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 28 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto no carvão VP acidificado**

Adsorção		Desadsorção	
$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)	$p/p_0$	$n_{ads}$ (mmol/g)
0,003	5,616	0,896	9,601
0,006	5,959	0,801	9,406
0,026	6,543	0,701	9,210
0,045	6,791	0,601	8,987
0,073	7,013	0,502	8,744
0,098	7,140	0,390	8,163
0,145	7,337	0,351	8,059
0,199	7,541		
0,247	7,689		
0,296	7,832		
0,346	7,971		
0,396	8,109		
0,446	8,239		
0,496	8,373		
0,546	8,503		
0,596	8,640		
0,698	8,915		
0,798	9,192		
0,900	9,497		
0,946	9,726		



**Figura 48 - Isotérmica de adsorção-desadsorção de  $N_2$  a  $-196^{\circ}C$  para a amostra VP acidificado**



**2.28. Tabelas das cinéticas de adsorção do ácido acetilsalicílico**

**Tabela 29 - Valores obtidos relativos à adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão CP (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	$q_t$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$C/C_0$	% Remoção
0,017	122,598	0,318	68,167
0,050	130,192	0,277	72,329
0,083	134,962	0,249	75,104
0,167	140,249	0,223	77,721
0,333	147,845	0,174	82,613
0,500	152,827	0,152	84,833
1,000	153,521	0,146	85,360
2,000	158,303	0,121	87,946
4,000	160,959	0,102	89,793
6,000	162,743	0,094	90,563
8,000	156,809	0,125	87,550
17,000	169,109	0,059	94,108
24,000	166,673	0,071	92,901
30,000	160,965	0,109	89,059
48,000	169,387	0,057	94,261

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 30 - Valores obtidos relativos à adsorção de ácido acetilsalicílico no carvão VP (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	$q_t$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$C/C_0$	(%) Remoção
0,017	103,294	0,424	57,577
0,050	116,496	0,356	64,396
0,083	133,266	0,263	73,667
0,167	129,722	0,276	72,428
0,333	132,716	0,264	73,608
0,500	139,380	0,232	76,788
1,000	136,216	0,250	75,045
2,000	135,269	0,241	75,901
4,000	135,261	0,241	75,896
6,000	147,446	0,181	81,914
8,000	143,704	0,203	79,703
17,000	140,627	0,219	78,126
24,000	148,629	0,172	82,847
31,000	142,122	0,206	79,351
48,000	147,988	0,171	82,901

**2.29. Tabelas relativas às isotérmicas de adsorção de ácido acetilsalicílico**

**Tabela 31 - Resultados da isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico em CP (média de 2 ensaios)**

$C_e$ (ppm)	$q_{e \text{ med}}$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	Desvio padrão ( $q_e$ )	Desvio padrão ( $c_e$ )
0,751	28,801	0,120	0,000
3,605	85,094	2,457	1,486
7,443	124,770	0,508	0,405
14,551	158,440	0,479	0,276
25,921	235,610	3,708	1,007
49,380	295,716	6,070	1,590
72,011	390,136	6,435	1,611
104,569	378,216	12,939	2,536
147,488	334,829	27,852	3,848
173,182	370,252	37,736	7,372

**Tabela 32 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de ácido acetilsalicílico em carvão CP**

$C_e/q_e$	$\ln(q_e)$	$\ln(c_e)$
0,026	3,360	-0,286
0,042	4,444	1,282
0,060	4,826	2,007
0,092	5,065	2,678
0,110	5,462	3,255
0,167	5,689	3,900
0,185	5,966	4,277
0,276	5,935	4,650
0,440	5,814	4,994
0,468	5,914	5,154

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 33 - Resultados da isotérmica de adsorção de ácido acetilsalicílico em VP (média de 2 ensaios)**

$C_e$ (ppm)	$q_{e \text{ med}}$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	Desvio padrão ( $q_e$ )	Desvio padrão ( $c_e$ )
2,141	26,743	0,716	0,508
5,686	81,406	1,338	0,757
15,038	112,637	1,838	0,973
29,128	137,147	1,161	0,728
42,858	191,910	3,697	1,215
65,020	229,951	6,548	1,795
88,840	306,867	5,928	0,755
120,876	288,903	7,518	1,699
160,245	286,653	19,589	3,712
180,101	332,375	2,947	0,591

**Tabela 34 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de ácido acetilsalicílico em carvão VP**

$C_e/q_e$	$\ln(q_e)$	$\ln(c_e)$
0,080	3,286	0,761
0,070	4,399	1,738
0,134	4,724	2,711
0,212	4,921	3,372
0,223	5,257	3,758
0,283	5,438	4,175
0,290	5,726	4,487
0,418	5,666	4,795
0,559	5,658	5,077
0,542	5,806	5,194

**2.30. Tabelas relativas à cinética de adsorção de iopamidol**

**Tabela 35 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão CP (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	$q_t$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$C/C_0$	(%) Remoção
0,017	31,707	0,822	17,757
0,050	36,083	0,799	20,065
0,083	41,591	0,767	23,291
0,167	62,856	0,651	34,920
0,333	65,255	0,638	36,176
0,500	73,752	0,591	40,885
1,000	81,362	0,547	45,297
2,000	88,991	0,507	49,278
4,000	96,079	0,466	53,441
6,000	102,821	0,428	57,183
8,000	109,761	0,391	60,910
10,000	112,212	0,377	62,340
17,000	124,506	0,310	68,989
24,000	124,121	0,309	69,053
30,000	119,315	0,340	65,953
45,000	128,332	0,285	71,470

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 36 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão VP (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	C/C <sub>0</sub>	q <sub>t</sub> (mg/g <sub>carvão</sub> )	% Remoção
0,017	0,571	77,662	42,858
0,050	0,624	67,760	37,582
0,083	0,574	77,138	42,640
0,167	0,551	81,178	44,873
0,333	0,480	94,472	52,047
0,500	0,475	93,711	52,495
1,000	0,427	102,880	57,346
2,000	0,439	101,030	56,128
4,000	0,365	114,860	63,492
6,000	0,361	114,962	63,868
8,000	0,356	116,344	64,420
17,000	0,377	112,609	62,346
24,000	0,358	116,227	64,232
30,000	0,360	115,533	64,004
45,000	0,416	104,725	58,363

**Tabela 37 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão CFAC (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	q <sub>t</sub> (mg/g <sub>carvão</sub> )	C/C <sub>0</sub>	Desvio Padrão
0,017	23,790	0,866	13,415
0,050	42,124	0,767	23,324
0,083	49,268	0,724	27,645
0,167	66,293	0,637	36,277
0,333	70,026	0,615	38,514
0,500	77,901	0,569	43,134
1,000	86,717	0,517	48,256
2,000	112,014	0,384	61,608
4,000	122,185	0,322	67,767
6,000	118,838	0,334	66,572
8,000	127,688	0,291	70,938
17,000	123,843	0,313	68,745
24,000	126,244	0,299	70,109
30,000	130,164	0,280	72,022
45,000	136,368	0,244	75,632

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 38 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão CP acidificado (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	$q_t$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$C/C_0$	% Remoção
0,017	27,476	0,848	15,236
0,0500	27,323	0,847	11,621
0,083	24,678	0,863	13,659
0,167	27,861	0,846	15,403
0,333	30,712	0,829	17,101
0,500	35,905	0,800	19,977
1,000	45,603	0,747	25,254
2,000	51,245	0,716	28,379
4,000	59,945	0,668	33,202
6,000	67,976	0,624	37,618
8,000	58,928	0,673	32,681
17,000	73,894	0,591	40,856
24,000	79,98812	0,557	44,298
30,000	88,01087	0,511	48,895
48,000	88,908	0,504	49,552
72,000	95,532	0,471	52,858

***“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”***

**Tabela 39 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão VP acidificado (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	$q_e$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	$C/C_0$	% Remoção
0,017	28,191	0,844	15,584
0,050	38,163	0,788	21,245
0,083	40,761	0,774	22,559
0,167	44,814	0,751	24,937
0,333	47,576	0,736	26,431
0,500	50,431	0,720	28,039
1,000	55,549	0,692	30,756
2,000	57,716	0,681	31,934
4,000	59,120	0,672	32,817
6,000	56,078	0,687	31,255
8,000	54,156	0,698	30,190
17,000	57,270	0,682	31,843
24,000	62,703	0,653	34,719
30,000	65,418	0,638	36,191
48,000	63,899	0,646	35,421
72,000	32,327	0,641	35,851



**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 40 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão S/1:0,5/600/1 (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	C/C <sub>0</sub>	q <sub>t</sub> (mg/g <sub>carvão</sub> )	% Remoção
1,000	0,954	8,311	4,579
24,000	0,983	3,131	1,748
72,000	0,979	13,022	2,088

**Tabela 41 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão S/1:1/600/1 (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	q <sub>t</sub> (mg/g <sub>carvão</sub> )	C/C <sub>0</sub>	% Remoção
1,000	32,072	0,822	17,758
4,000	34,155	0,810	19,004
6,000	34,821	0,806	19,411
24,000	34,083	0,812	18,777
30,000	36,351	0,798	20,159
48,000	31,875	0,824	17,645
72,000	37,213	0,795	20,519
98,000	36,412	0,798	20,226

**Tabela 42 - Valores obtidos relativos à adsorção de iopamidol no carvão S/1:0,5/700/2 (média de 2 ensaios)**

Tempo (h)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C/C <sub>0</sub>	%Remoção
1,000	21,693	0,879	12,052
5,000	35,715	0,802	19,841
9,000	43,215	0,754	24,574
24,000	37,001	0,780	22,038
48,000	44,161	0,771	22,921
72,000	40,125	0,759	24,053
96,000	47,524	0,755	24,506

**2.31. Tabelas relativas às isotérmicas de adsorção de iopamidol**

**Tabela 43 - Isotérmica de iopamidol em carvão CP**

$C_e$ (ppm)	$q_{e \text{ med}}$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	Desvio padrão ( $q_e$ )	Desvio padrão ( $c_e$ )
-1,122	31,795	1,542	0,954
0,530	88,761	0,033	0,318
12,000	117,471	4,388	3,239
33,954	128,956	7,504	5,079
71,139	122,154	4,382	1,753
89,063	129,331	2,010	0,584
125,348	135,158	0,566	> 0,318
148,815	136,349	0,227	> 0,318

**Tabela 44 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de iopamidol em carvão CP**

$\ln(c_e)$	$c_e/q_e$ (g <sub>carvão</sub> /L)	$\ln(q_e)$
-0,635	0,006	4,486
2,485	0,102	4,766
3,525	0,263	4,859
4,265	0,582	4,805
4,489	0,689	4,862
4,831	0,927	4,906
5,003	1,091	4,915

**Tabela 45 - Isotérmica de iopamidol em carvão VP**

$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	Desvio padrão ( $q_e$ )	Desvio padrão ( $c_e$ )
0,000	30,000	0,000	0,000
1,663	87,505	0,897	0,598
21,984	102,024	1,166	0,777
39,168	121,247	7,166	4,777
65,628	135,931	3,689	1,476
88,109	132,880	6,476	1,554
121,152	144,647	8,451	1,772
151,837	144,484	8,723	1,011

**Tabela 46 - Ajuste aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich da isotérmica de iopamidol em carvão VP**

$C_e/q_e$	$\ln(q_e)$	$\ln(c_e)$
0,000	3,401	0,000
0,019	4,472	0,509
0,215	4,625	3,090
0,323	4,798	3,668
0,483	4,912	4,184
0,663	4,889	4,479
0,838	4,974	4,797
1,051	4,973	5,023

**“Remoção de Compostos farmacêuticos de águas residuais por carvão activado”**

**Tabela 47 - Isotérmica do iopamidol em carvão S/1:1/600/1**

$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	Desvio Padrão ( $q_e$ )	Desvio Padrão ( $c_e$ )
0,891	14,332	0,346	0,462
3,500	16,500	1,603	1,603
22,413	26,380	0,041	0,027
42,957	25,565	0,367	0,245
66,045	35,932	1,019	0,679
93,337	40,159	3,200	2,147
96,500	98,317	2,317	0,652
128,348	108,428	7,985	1,630
144,217	104,080	3,637	14,239
158,457	108,079	0,361	0,000
188,348	108,261	9,239	1,848
219,000	105,704	0,370	0,109

**Tabela 48 - Isotérmica do iopamidol em carvão S/1:0,5/700/2**

$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg/g <sub>carvão</sub> )	Desvio padrão ( $q_e$ )	Desvio padrão ( $c_e$ )
4,234	23,774	1,636	1,033
17,277	34,084	1,957	1,304
38,717	31,924	3,383	2,255
64,804	37,793	0,367	0,245
76,543	43,043	0,617	0,408
103,011	42,359	3,350	1,386
99,715	84,832	10,367	2,562
128,783	106,177	1,720	0,326
158,674	106,630	0,000	0,000
220,630	97,094	1,333	0,217

**2.32. Comunicação aceite para apresentação oral no Congresso Mundial de Carvões Activados, Carbon 2013**

You are using COMS - Conference Management System User #625: Professor Ana Paula Carvalho [Submitter]

## Your conference submissions

Display submission 600 [\[Export as PDF\]](#) [\[Export as HTML\]](#)

Status of this paper

Accepted

---

Abstract title

**Adsorption of iopamidol onto lab-made and commercial activated carbons**

---

Authors

1. Mariline, Silva (Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa)  
mf.silva@campus.fct.unl.pt
  2. Isabel, Fonseca (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa) blo@fct.unl.pt
  3. Mestre, Ana (Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa)  
asmestre@fc.ul.pt
  4. Carvalho, Ana (Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa)  
ana.carvalho@fc.ul.pt [Presenter]
- 

Abstract text

Iopamidol is a pharmaceutical compound used in diagnostic imaging of soft tissues based on

X-ray radiography. This molecule belongs to the class of the non-ionic and monomeric iodinated contrast media (ICM) and shows unusually high water solubility that allows the formulation of very concentrated solutions for intravenous injections. ICM exhibit high biochemical stability and during examinations are applied in doses up to 200 g per person [1] being rapidly excreted mainly non-metabolized [2]. Due to the high dosages applied, the lack of human metabolism, and their recalcitrant behaviour in wastewater and even in drinking water treatment plants [2-7] ICM are released into the aquatic environment being detected in sewage and wastewater effluents in concentrations in the order of ppbs. Iopamidol is classified as an emerging pollutant, that according to US EPA are new chemicals pollutants without regulatory status and which impact on environment and human health is still poorly understood. As conventional water treatment technologies fail to effectively remove iopamidol, the evaluation of more efficient treatment methodologies for its removal is a research subject of paramount importance.

In the present study the adsorption of iopamidol onto activated carbons is assessed: lab-made samples with distinct porous structures prepared from chemical activation of sisal fibers with KOH; and commercial carbons. The adsorbents were selected in order to understand the role of the porous structure and surface chemistry in the removal of iopamidol from aqueous phase. The solids were characterized by N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption at -196 and 0 °C, respectively, and their surface chemistry was characterized by the determination of pH<sub>PZC</sub>. So far the

adsorption of iopamidol onto the activated carbons was evaluated by kinetic and equilibrium adsorption assays. For all the systems, the kinetic results presented better fittings to the pseudo-second order model. These results also show that iopamidol can be adsorbed in the mesopores and, despite being a bulky molecule, it is also adsorbed in the larger micropores (supermicropores). In fact, the 24 h removal percentage is negligible in the case of the sample presenting only narrow micropores; while for samples with supermicropores and supermicropores+mesopores, removal percentages of around 20 % are attained. The study is ongoing in order to obtain all the equilibrium isotherms that will allow us to have a deep insight into the mechanism of iopamidol adsorption onto activated carbons, that, to the best of our knowledge was not yet considered in the literature.

- [1] F. Sacher, B. Raue, H.H. Brauch, *Journal of Chromatography A*, 1085 (2005) 117-123.
- [2] I. Rustighi, I. Donati, M. Ferluga, C. Campa, A.E. Pasqua, M. Rossi, S. Paoletti, *Journal of Hazardous Materials*, 205 (2012) 10-16.
- [3] T.A. Ternes, R. Hirsch, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 2741-2748.
- [4] T. Heberer, *Toxicology Letters*, 131 (2002) 5-17.
- [5] W. Seitz, J.Q. Jiang, W.H. Weber, B.J. Lloyd, M. Maier, D. Maier, *Environ. Chem.*, 3 (2006) 35-39.
- [6] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, *Int. J. Hyg. Environ. Health.*, 214 (2011) 442-448.
- [7] J.L. Kormos, M. Schulz, T.A. Ternes, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 8723-8732.

---

Full paper

Missing

---

Preferred type of presentation

Oral

Assigned type of presentation

Oral

---

Preferred session

Environment and Energy

Assigned session

Porous materials and Adsorption

---

ACS Awards

---

Paper nomination